TRAITE L COOPERATION EN MATIEF DE BREVETS

	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL			
PCT	Destinataire:			
NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT D'UN CHANGEMENT (règle 92bis.1 et instruction administrative 422 du PCT) Date d'expédition (jour/mois/année) 27 avril 2001 (27.04.01)	FABRE, Madeleine-France Rhodia Services Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq F-93306 Aubervilliers Cedex FRANCE			
Référence du dossier du déposant ou du mandataire	 			
R 99013		NOTIF	ICATION IMP	ORTANTE
Demande internationale no PCT/FR00/00371	1	-	ational (jour/mois/ 00 (15.02.00)	(année)
1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui c	concerne:			
X le déposant l'inventeur	le mand	ataire	le représent	tant commun
Nom et adresse RHODIA CHIMIE		Nationalit FR	é (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
25, quai Paul Doumer F-92408 Coubevoie Cedex		no de téléphone		
FRANCE		no de télécopieur		
		no de télé	imprimeur	
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changem	ent indiqué d	ci-après a ét	té enregistré en c	e qui concerne:
la personne le nom X l'adres	se [la natio	onalité	le domicile
Nom et adresse			é (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat) FR
RHODIA CHIMIE 26 cours Alphonse le Gallo		FR no de télé	phone	rn .
F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex FRANCE			•	
		no de télé	copieur	
		no de télé	imprimeur	
3. Observations complémentaires, le cas échéant:				
,				
4. Une copie de cette notification a été envoyée:				
X à l'office récepteur	ŗ	aux off	fices désignés cor	ncernés
à l'administration chargée de la recherche international	e [X aux off	fices élus concern	nés
à l'administration chargée de l'examen préliminaire inte	ernational	autre d	lestinataire:	
Bureau international de l'OMPI	Fonctionna	ire autorisé	•	
34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse			Sean Taylor	
) 338.83.38	

TRAITE DE COOPERATION EN MATIFDE DE BREVETS

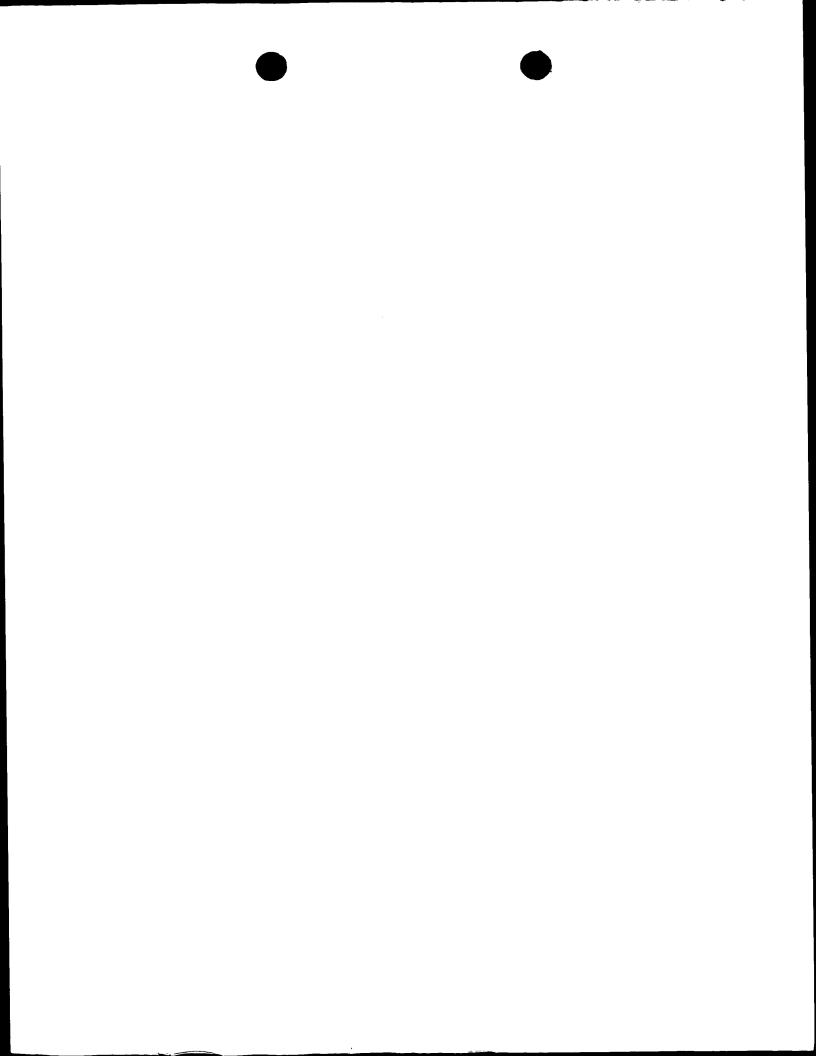
	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL
PCT	Destinataire:
NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT D'UN CHANGEMENT (règle 92bis.1 et instruction administrative 422 du PCT) Date d'expédition (jour/mois/année)	FABRE, Madeleine-France Rhodia Services Direction de la Propriété Industrielle 25, quai Paul Doumer 92408 Courbevoie Cedex FRANCE
12 octobre 2000 (12.10.00)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99013	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/FR00/00371	Date du dépôt international (jour/mois/année) 15 février 2000 (15.02.00)
Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui X le déposant X l'inventeur	concerne: le mandataire le représentant commun
Nom et adresse AUBAY, Eric 14, avenue Galliéni F-92400 Courbevoie FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR FR FR no de téléphone
	no de télécopieur no de téléimprimeur
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changer la personne le nom X l'adre	
Nom et adresse AUBAY, Eric 1ter, rue de Metz F-94170 Le Perreux-sur-Marne	Nationalité (nom de l'Etat) FR FR FR no de téléphone
FRANCE	no de télécopieur
	no de téléimprimeur
3. Observations complémentaires, le cas échéant:	
4. Une copie de cette notification a été envoyée:	
à l'office récepteur à l'administration chargée de la recherche international	
X à l'administration chargée de l'examen préliminaire inte	ernational autre destinataire:
Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé: Ellen Moyse
o de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338 83 38

- 7 MM 2000 Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL **PCT** Destinataire: **NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT** FABRE, Madeleine-France **D'UN CHANGEMENT Rhodia Services** Direction de la Propriété (règle 92bis.1 et Industrielle instruction administrative 422 du PCT) 40, rue de la Haie-Coq F-93306 Aubervilliers Cedex **FRANCE** Date d'expédition (jour/mois/année) 27 avril 2001 (27.04.01) Référence du dossier du déposant ou du mandataire **NOTIFICATION IMPORTANTE** R 99013 Demande internationale no Date du dépôt international (jour/mois/année) PCT/FR00/00371 15 février 2000 (15.02.00) 1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne: le déposant l'inventeur le mandataire le représentant commun Nom et adresse Nationalité (nom de l'Etat) Domicile (nom de l'Etat) FABRE, Madeleine-France Rhodia Services no de téléphone Direction de la Propriété Industrielle 01 47 68 20 31 25, quai Paul Doumer 92408 Courbevoie Cedex no de télécopieur FRANCE 01 47 68 16 56 no de téléimprimeur 2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne: la personne le nom X | l'adresse la nationalité le domicile Nom et adresse Nationalité (nom de l'Etat) Domicile (nom de l'Etat) FABRE, Madeleine-France **Rhodia Services** no de téléphone Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Cog no de télécopieur F-93306 Aubervilliers Cedex **FRANCE** no de téléimprimeur 3. Observations complémentaires, le cas échéant: 4. Une copie de cette notification a été envoyée: à l'office récepteur aux offices désignés concernés à l'administration chargée de la recherche internationale X aux offices élus concernés à l'administration chargée de l'examen préliminaire international autre destinataire: Fonctionnaire autorisé: Bureau international de l'OMPI

34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse

Sean Taylor

no de téléphone (41-22) 338.83.38



PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

FABRE, Madeleine-France

Rhodia Services

Direction de la Propriété

Industrielle

25, quai Paul Doumer 92408 Courbevoie Cedex

FRANCE

3 1 AOUT 2000

Date d'expédition (jour/mois/année)

24 août 2000 (24.08.00)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

R 99013

Demande internationale no PCT/FR00/00371

AVIS IMPORTANT Date du dépôt international (jour/mois/année) Date de priorité (jour/mois/année)

17 février 1999 (17.02.99)

15 février 2000 (15.02.00)

Déposant

RHODIA CHIMIE etc

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:

AU,KP,KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le ou lait que la communication de la demande internationale à bien eu neu à la date d'expedition moiquée plus déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la_demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

AL,AM,AP,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CN,CU,CZ,EA,EE,EP,GD,GE,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KG,KZ, LC,LK,LR,LT,LV,MD,MG,MK,MN,MX,NO,NZ,OA,PL,RO,RU,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UZ,VN,

TU, LA

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 24 août 2000 (24.08.00) sous le numéro WO 00/49119

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre Il ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

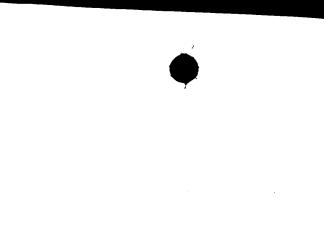
Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé

J. Zahra

no de téléphone (41-22) 338.83.38





TRAITE DE DOPERATION EN MATIERE E BREVETS

	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL
PCT	Destinataire:
NOTIFICATION D'ELECTION (règle 61.2 du PCT)	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
Date d'expédition (jour/mois/année)	en sa qualité d'office élu
04 octobre 2000 (04.10.00) Demande internationale no PCT/FR00/00371	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99013
Date du dépôt international (jour/mois/année) 15 février 2000 (15.02.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 17 février 1999 (17.02.99)
Déposant AUBAY, Eric etc	
dans une déclaration visant une élection ultérieure 2. L'élection X a été faite	late de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé
Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé Maria Kirchner no de téléphone: (41-22) 338.83.38
4- 45(4-apriour: (41-22) 740.14.35	no de telephone: (41-22) 356.66.65

PCT

INFORMATIONS RELATIVES AUX **OFFICES ELUS QUI ONT RECU** NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

10 OCT. 2006

FABRE, Madeleine-France **Rhodia Services** Direction de la Propriété Industrielle 25, quai Paul Doumer 92408 Courbevoie Cedex **FRANCE**

Date d'expédition (jour/mois/année)

04 octobre 2000 (04.10.00)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99013

INFORMATION IMPORTANTE

Demande internationale no PCT/FR00/00371

Date du dépôt international (jour/mois/année) 15 février 2000 (15.02.00)

Date de priorité (jour/mois/année) 17 février 1999 (17.02.99)

Déposant

RHODIA CHIMIE etc

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

AP:GH,GM,KE,LS,MW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW

EP:AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE

National: AU, BG, CA, CN, CZ, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

EA:AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM

OA:BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG

National: AL,AM,AZ,BA,BB,BR,BY,CU,EE,GD,GE,HR,HU,ID,IN,IS,KG,KZ,LC,LK,LR,

LT,LV,MD,MG,MK,MX,SG,SI,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UZ,VN,YU,ZA

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

> Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse

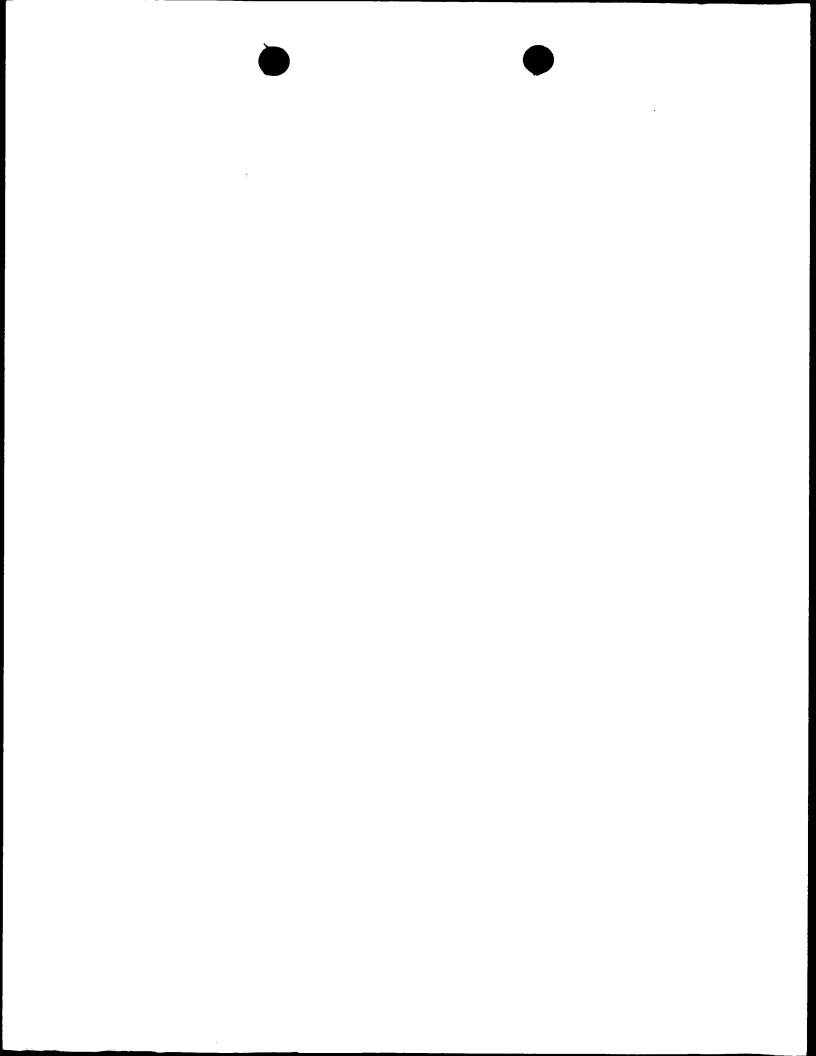
Fonctionnaire autorisé:

Maria Kirchner

no de téléphone (41-22) 338.83.38

no de télécopieur (41-22) 740.14.35 Formulaire PCT/IB/332 (septembre 1997)

3560356





Expéditeur:

L'ADMINISTRATION CHARGEE DE L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

Fabre Madelaine-France RHODIA SERVICES Direction de la Propriété 25, quai Paul Doumer F-92408 COURBEVOIE CEDEX FRANCE

Fax: 0033 1 53565410

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition

(jour/mols/année)

09.05.2001

NOTIFICATION IMPORTANTE

R 99013

Demande internationale No.

PCT/FR00/00371

Date du dépot international (jour/mois/année)

Date de priorité (jour/mois/année) 17/02/1999

15/02/2000

Déposant

RHODIA CHIMIE et al.

- Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
- Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
- Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Losrqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'adminstration chargée de l'examen préliminaire international

Office européen des brevets D-80298 Munich

Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d

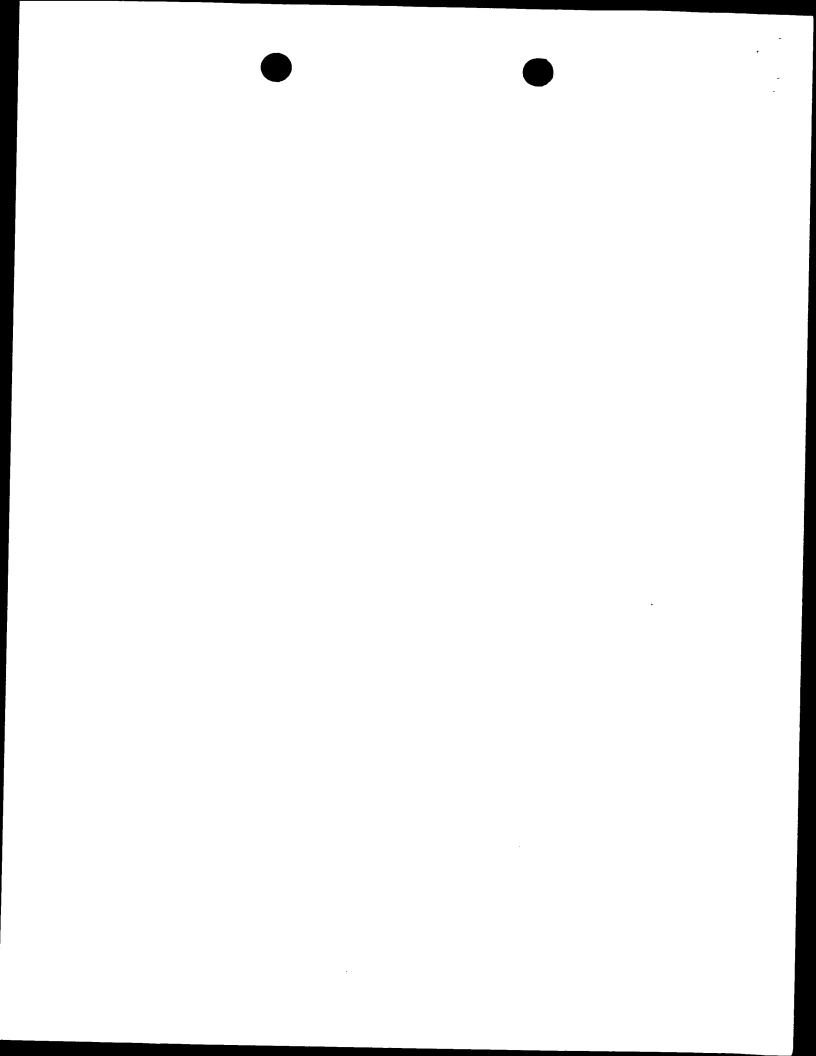
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Hänrieder-Kreuzer, K

Tél.+49 89 2399-8081







From the INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

Fabre Madelaine-France RHODIA SERVICES Direction de la Propriété 25, quai Paul Doumer F-92408 COURBEVOIE CEDEX FRANCE

Fax: 0033 1 53565410

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

Applicant's or agent's file reference R 99013

International application No. PCT/FR00/00371

Applicant RHODIA CHIMIE et al.

- The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application.
- A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
- Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
- 4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the International preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

Name and mailing address of the IPEA/

Authorized officer:

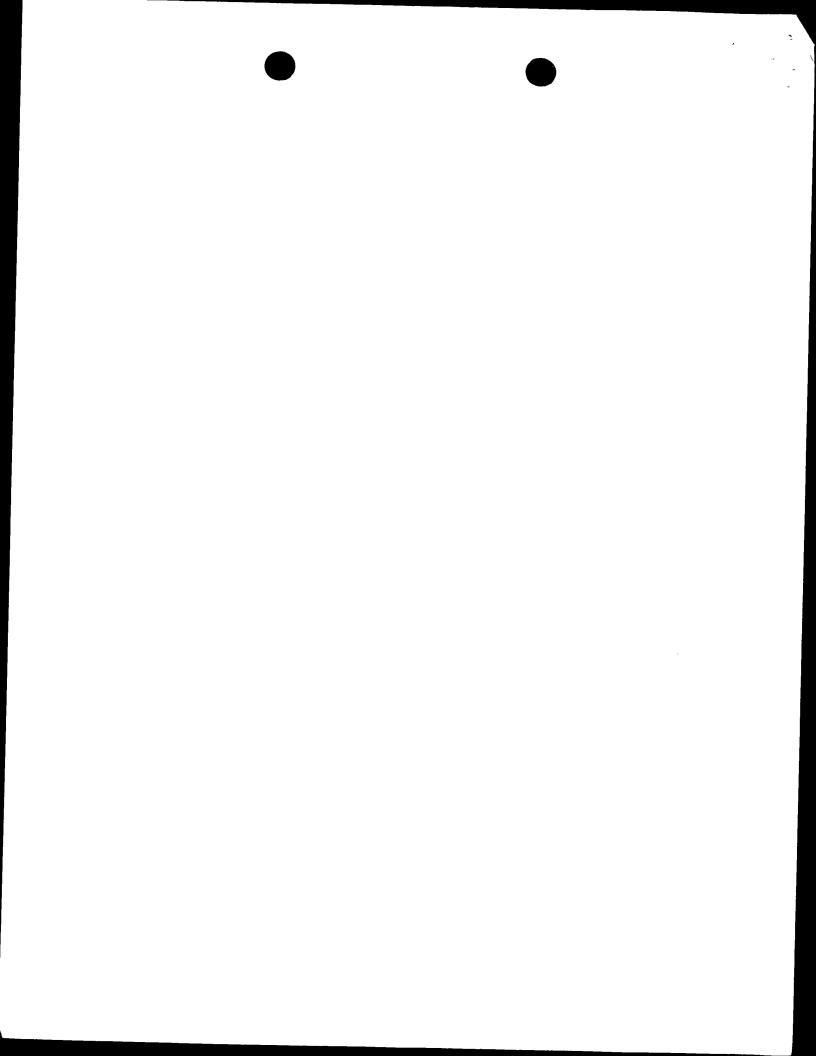
<u>@</u>

European Patent Office D-80298 Munich Tel. + 49 89 2399 - 0, Tx: 523656 epmu d Fax: + 49 89 2399 - 4465

Hanrieder-Kreuzer, K

Tel. +49 89 2399-8081





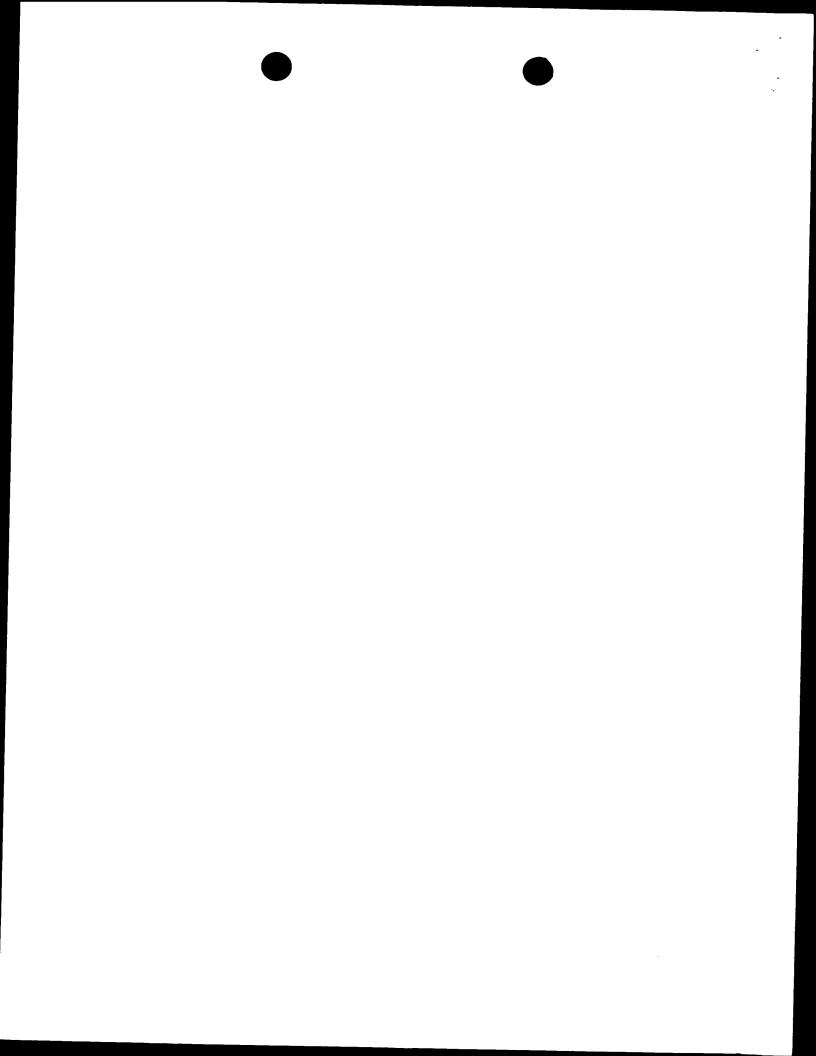
TRAITE COOPERATION EN MATIER E BREVETS PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

ererende 60 0099 andataire . 99013	ler du déposant ou du	POUR SUITE A DONNER prélimina	otification de transmission du rapport d'examen alre international (formulaire PCT/IPEA/416)				
emande internati	onala R°	Date du dépot international (jour/mols/année)	Date de priorité (jour/mois/année)				
CT/FR00/003		15/02/2000	17/02/1999				
C1/FH00/000		3) ou à la fois classification nationale et CIB					
lassification inter 311D3/00	Nationale des bievers (Oil	,					
)éposant	405 -4 -1						
RHODIA CHI	MIE et al.						
. Le présent	rapport d'examen préli	minaire international, établi par l'administa	aration chargée de l'examen preliminaire				
internation	al, est transmis au dép	osant conformément à l'article 36.					
			•				
2. Ce RAPPO	ORT comprend 7 feuille	s, y compris la présente feuille de couvert	ture.				
admin	istratives du PCT).		règle 70.15 et l'instruction 607 des Instructions				
3. Le préser	it rapport contient des i	indications relatives aux points suivants:					
1 &	Base du rapport						
ji C] Priorité		was at la paggibilità				
m C	Absence de formula d'application industr	tíon d'opinion quant à la nouveauté, l'activ rielle	rite inventive et la possionite				
	The state of the Mayontlan						
IV E	Absence d'unité de	l'Invention					
V 8	Déclaration motivée d'application industr	selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, rielle; citations et explications à l'appul de d	l'activité inventive et la possibilité				
V 6	Déclaration motivée d'application industi Certains documents	o selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, rielle; citations et explications à l'appul de c s cités	l'activité inventive et la possibilité				
۷ E	Déclaration motivée d'application industr Certains documents Irrégularités dans la	o selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, rielle; citations et explications à l'appul de c s cités a demande internationale	l'activité inventive et la possibilité				
V	Déclaration motivée d'application industr Certains documents Irrégularités dans la	o selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, rielle; citations et explications à l'appul de c s cités	l'activité inventive et la possibilité				

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale	Date d'achèvement du présent rapport	
07/09/2000	09.05.2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen prétiminaire international:	Fonctionnaire autorisé	2 ST SECOND IN CUITOR
Office européen des brevets	Ekholm, M	
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	N° de téléphone +49 99 2399 8210	No sous - Shi



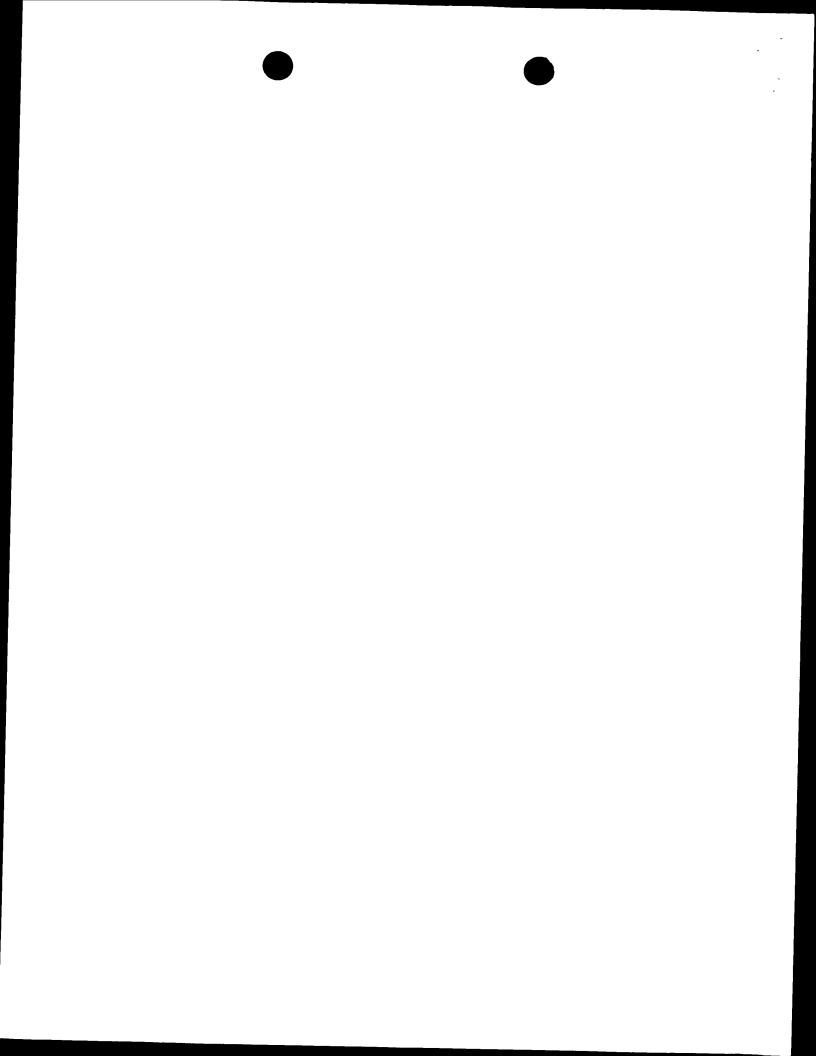


Demande internationale n° PCT/FR00/00371

PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL	Demande internationale n° PC 1/1
I. Base du rapport	

i.	. Base on tabbour	www.tanamad.gui.net été remises
1.	 En ce qui concerne les éléments de la de à l'office récepteur en réponse à une invita rapport comme "initialement déposées" el pas de modifications (règles 70.16 et 70.1 	mande internationale (les feuilles de remplacement qui ont été remises ation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent t ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent (7):
	Description, pages:	
	1-12 version initiale	
		•
	Revendications, N°:	
	1-33 version initiale	•
		:
2	2. En ce qui concerne la langue, tous les é lui ont été remis dans la langue dans laq donnée sous ce point.	déments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou quelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire
		l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :
	☐ la langue d'une traduction remise a	ux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
	🖂 la langua de publication de la dema	Inde internationale (selon la règle 48.3(b)).
	la langue de la traduction remise au 55.3).	ux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou
	 En ce qui concerne les séquences de li internationale (le cas échéant), l'exame séquences : 	nucléotides ou d'acide aminés divulguées dans la demande n préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des
	☐ contenu dans la demande internati	onale, sous forme écrite.
	☐ déposé avec la demande internation	onale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
	remis ultérieurement à l'administra	tion, sous forme écrite.
	Comis ultérieurement à l'administra	tion, sous forme déchiffrable par ordinateur.
	La déclaration, selon laquelle le lis	stage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-dela ande telle que déposée, a été fournie.
	 La déclaration, selon laquelle les i celles du listages des séquences l 	nformations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques a
	4. Les modifications ont entraîné l'annula	tion:
	de la description, pages :	
	☐ des revendications, n° :	
	des dessins, feuilles :	** *
	.•	

Formulaire PCT/IPEA/409 (cadres I-VIII, feuille 1) (juillet 1998)





RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/00371

Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considér comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (rè	ées gle
	Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considér comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (rè 70.2(c)):

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

- 6. Observations complémentaires, le cas échéant :
- V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appul de cette déclaration
- 1. Déclaration

Oui: Revendications 1-33 Nouveauté

Non: Revendications

Oui: Revendications Activité inventive

Non: Revendications 1-33

Possibilité d'application industrielle Oui : Revendications 1-33

Non: Revendications

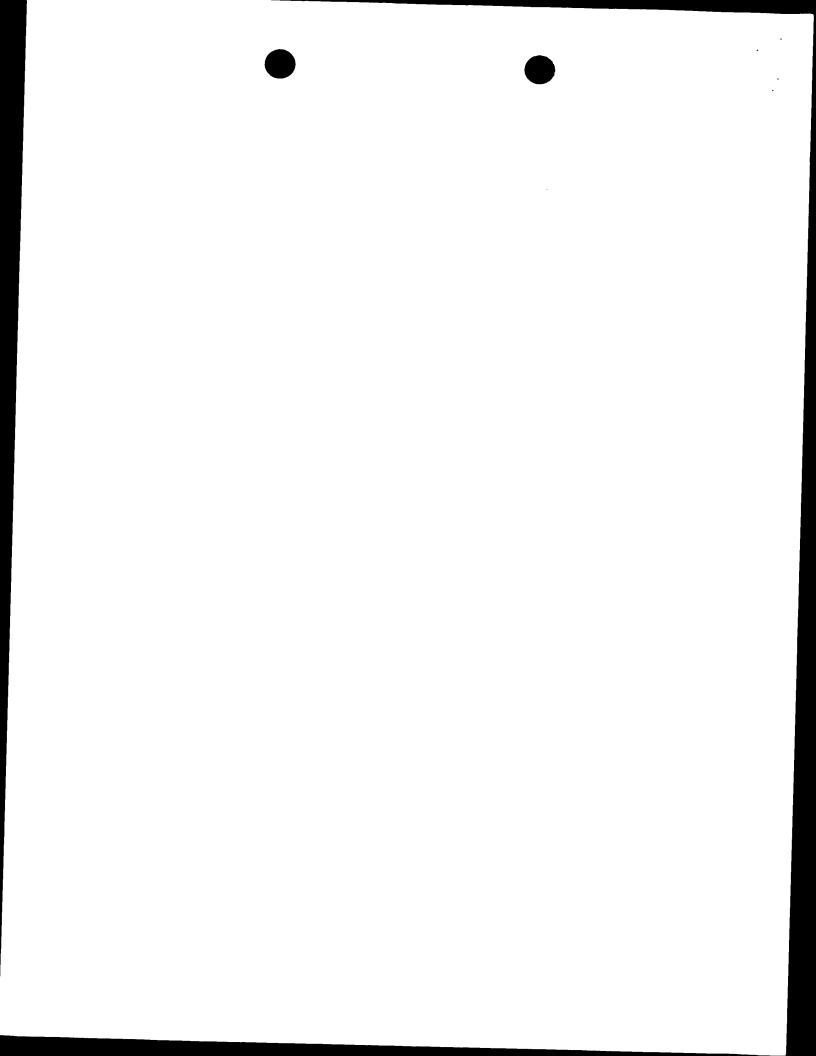
2. Citations et explications voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées : voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description : voir feuille séparée





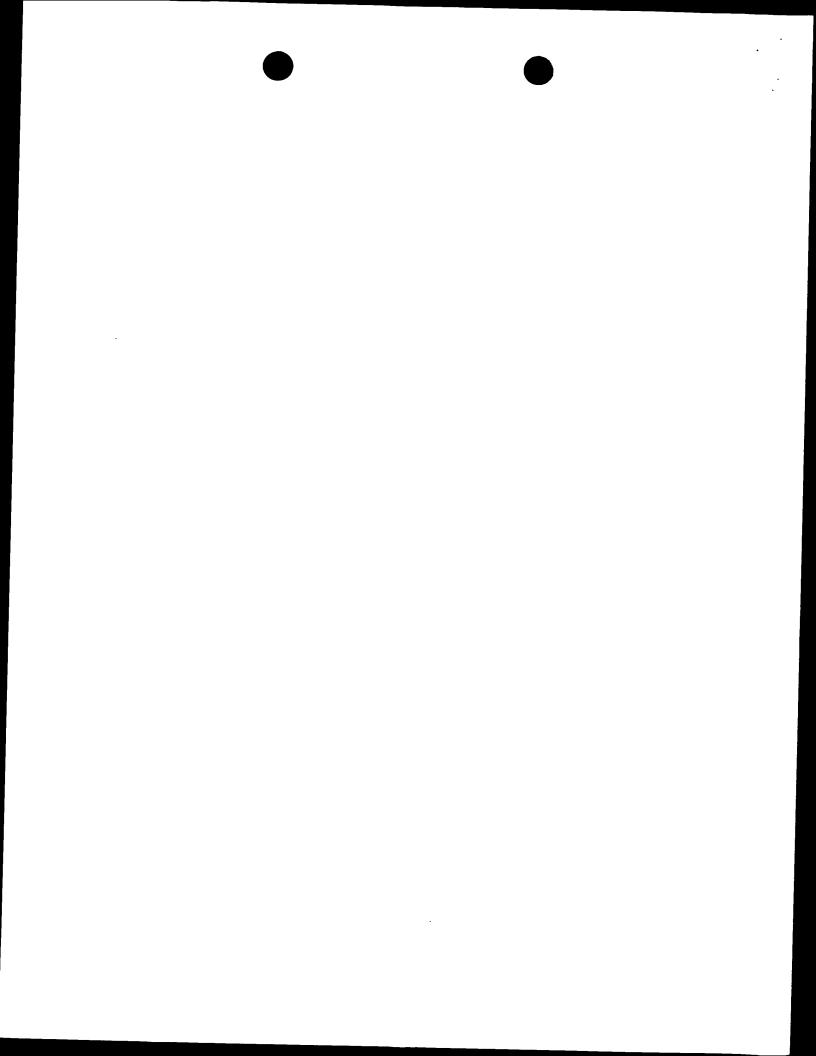


RAPPORT D'EXAMEN Demande internationale n° PCT/FR00/00371 PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

- V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- 5.1 Il est fait référence aux documents suivants:

D1: FR-A-2 766 494 D2: FR-A-2 729 673

- 5.2 Nouveauté (article 33(2) PCT)
- 5.2.1 Les documents D1 et D2 divulguent tous des compositions comprenant des dioxydes de titane, l'eau et l'alcool, mais ils ne disent rien sur le pH des compositions. L'objet des revendications 1-33 est neuf.
- 5.3 Activité inventive (article 33(3) PCT)
- 5.3.1 Le problème que la demanderesse veut résoudre porte sur la préparation d'une composition utilisée pour le nettoyage et/ou la désinfection de surfaces exposées à la lumière.
- 5.3.2 La solution proposée par la demanderesse est d'utiliser des nanoparticles de dioxyde de titane susceptible de générer à la lumière des radicaux libres désinfectant des surfaces et oxydants des salissures.
- 5.3.3 Le problème dans le document D1 porte sur la préparation d'une composition qui est autonettoyante est adhère bien aux surfaces (voir D1 page 1 lignes 23-27). L'effet autonettoyant vient de dioxyde de titane qui permet par son activité photocatalytique, la dégradation de molécules organique ou bioorganiques (voir D1 page 1 lignes 5-12). L'une des solutions proposées préparation des dispersions des particules de dioxyde de titane, dans laquelle la phase liquide comprends au moins un catalyseur de réticulation et au moins un polyorganosiloxane (voir D1 page 2 lignes 9-18). Le dioxyde de titane utilisé a







Demande internationale n° PCT/FR00/00371 RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

une taille d'au plus 100 nm, notamment comprise entre 10 et 50 nm, et la nature de la phase cristalline est, de préférence, la forme anatase (voir D1 page 5 lignes 1-8). De préférence, les particules de la dispersion présentent une surface spécifique BET d'au moins 70 m²/g (voir D1 page 9 lignes 21-22). L'extrait sec en particules de dioxyde de titane est d'au moins 0.5% en poids de la dispersion (voir D1 page 10 lignes 9-10). La proportion des particules de dioxyde de titane représente en général au moins 5% et au plus 90% en poids du mélange particules + polyorganosiloxane; ça donne un minimum de 0.05% de polyorganosiloxane dans la dispersion (avec 0.5% TiO2 dans la dispersion et une relation entre les particules et les polyorganosiloxanes de 9:1) (voir D1 page 10 lignes 1-10). Le solvant de la phase liquide de la dispersion selon l'invention peut être aqueuse ou organique, en général il s'agit d'un solvant organique comme par exemple octaméthylcyclotétrasiloxane, le white spirit, les alcools en C₁-C₈ et les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques (voir D1 page 4 lignes 25-31).

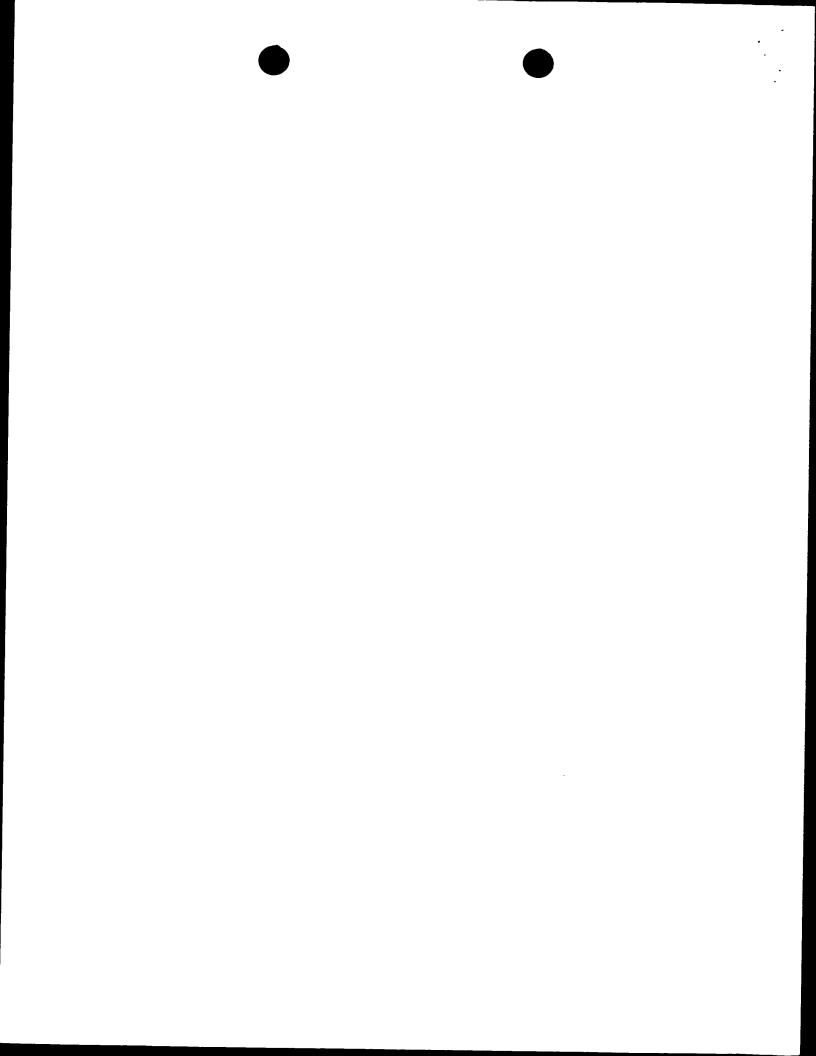
Il n'y a rien dans le document D1 qui parle du pH, mais même dans la demande il n'y a rien qui montre que le pH est essentiel pour l'effet de la dispersion. Un trait qui est non essentiel ne peut pas constituer une activité inventive.

La même argumentation est applicable pour le point d'ebultion des alcools utilisés comme solvants dans les dispersions.

Même si rien n'a été dit dans document D1 sur les liaisons entre les polymères et les particules de dioxyde de titane, c'est claire qu'ils sont des liaisons électrostatiques. Ces liaisons existe normalement dans les polymères sauf s'ils ont été enlevés exprès.

L'objet des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 31 et 33 de la présente demande n'est donc pas inventive au vu document D1.

5.3.4 Le problème dans le document D2 porte sur la préparation d'une composition détergente qui peut, sans des agents chimiques, éliminer les micro-organismes (voir D2 page 1 lignes 25-26). La solution proposée concerne une composition contenant du dioxyde de titane sous forme de particules élémentaires de taille



"

RAPPORT D'EXAMEN

Demande internationale n° PCT/FR00/00371

PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

inférieure à 100 nm, tout particulièrement de l'ordre 20 à 60 nm, et de surface spécifique supérieure à 150 m²/g, tout particulièrement de l'ordre 200 à 300 m²/g (voir D2 page 1 lignes 6-8 et 31-36). La nature des particules élémentaires de dioxyde de titane est préférentiellement l'anatase (voir D2 page 2 lignes 12-13). Dans la composition détergent, le taux de dioxyde de titane, exprimé en sec, peut-être d'au moins 0.1% environ, de préférence de l'ordre de 0.1 à 5% (voir D2 page 10 lignes 4-8). Quand la composition détergent est faite pour l'entretien des surfaces dures, elle comprend entre 10 à 30% d'un solvant organique comme isopropanol, méthanol, éthanol ou acétone (voir D2 page 10 lignes 21-23). Les compositions comprennent aussi entre 44-89% l'eau (voir D2 page 10 lignes 25-34).

L'objet des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 31 et 33 de la présente demande n'est donc pas inventive au vu document D2.

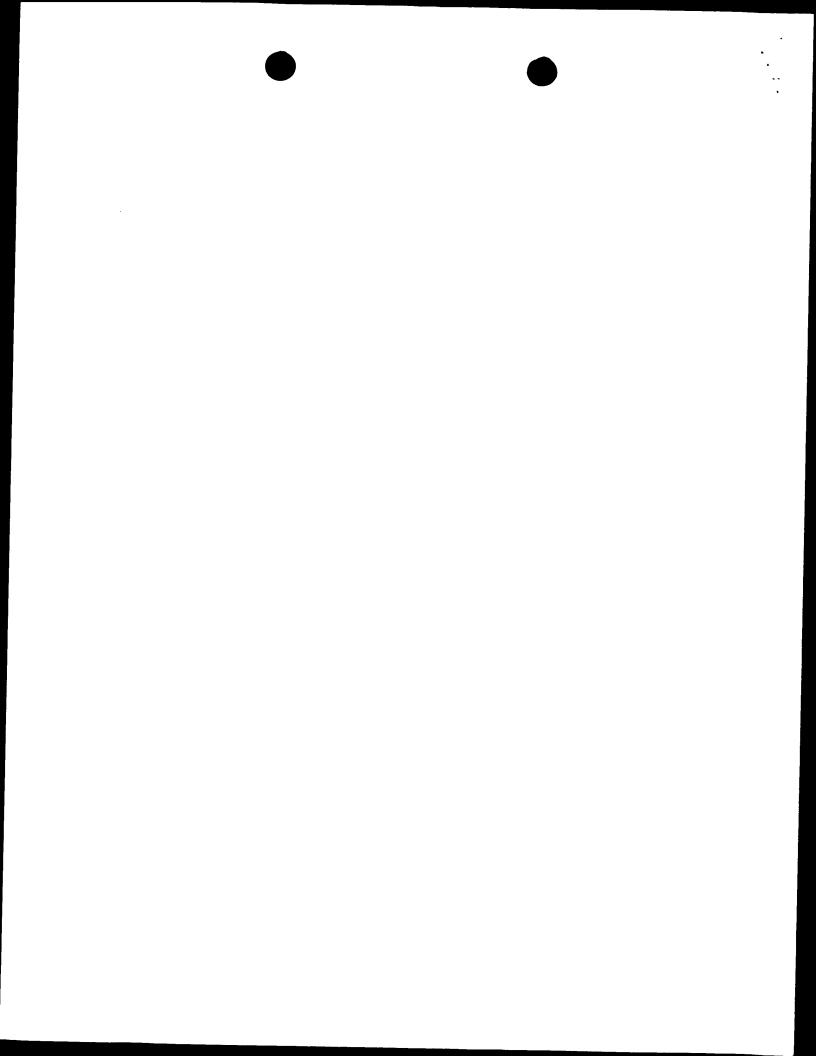
5.3.5 L'objet des revendications 14-17, 27-30 et 32, n'est que des traits préférés et n'aide pas à résoudre le problème de la demande. Un trait qui est non essentiel ne peut pas constituer une activité inventive.

Irrégularités dans la demande internationale VII.

- Les produits, qui sont des marques de fabrique, doivent être signalés en tant que 7.1 tels (voir page 5 lignes 1, 2, 4, 34, 35, 37; page 6 ligne 27).
- Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas 7.2 l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans le document D1 et ne cite pas ce document.

Observations relatives à la demande internationale VIII.

L'exemple 6 n'entre pas dans les limites de la revendication 1, ce qui rendre les 8.1 limites de la revendication 1 incertain. Le pH des dispersions est 6.5 et le point isoélectrique du dioxyde de titane (anatase) est entre 5.5 et 6 (voir la demande





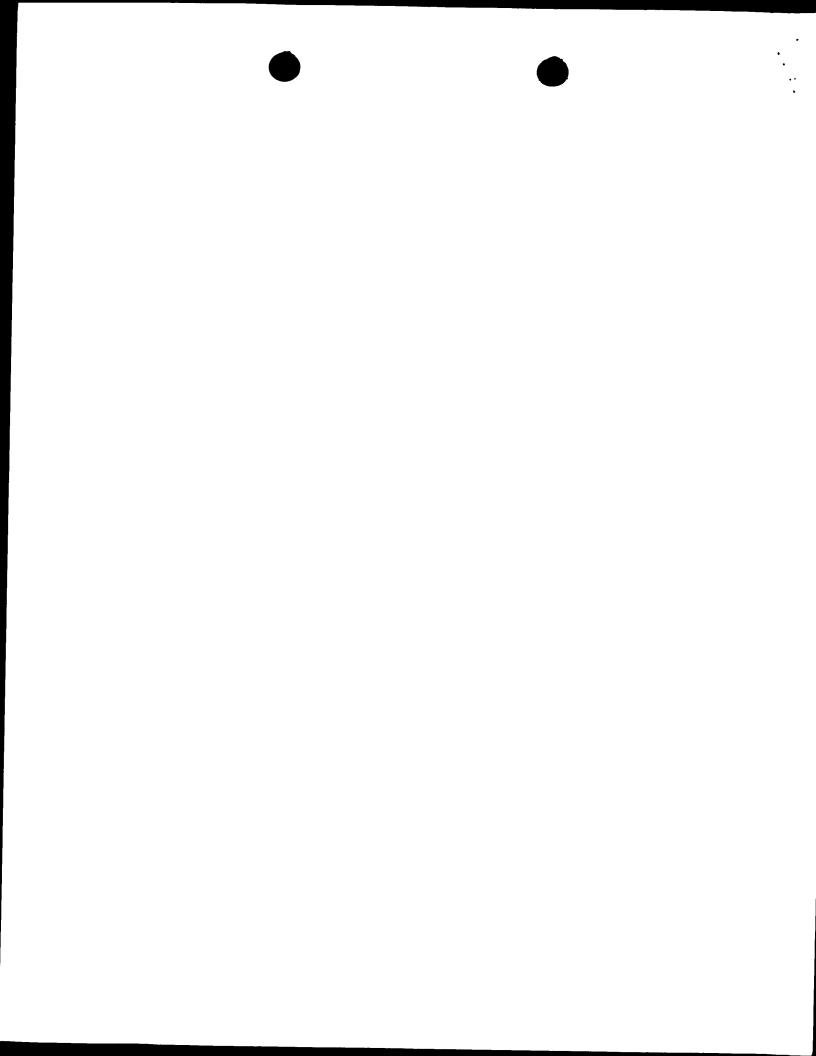


RAPPORT D'EXAMEN Demande internationale PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

Demande internationale n° PCT/FR00/00371

page 2 ligne 19). Cela donne une différence entre le pH et le point isoélectrique qui est moins que 1 unité ou, dans le meilleur cas, exactement 1 unité (article 6 PCT).

8.2 Les revendications 1 et 31 ne sont pas clairs parce que dans la description c'est écrit que le dioxyde de titane a des propriétés photo oxydantes qui donne l'effet de désinfection. Cet effet n'existe que quand la lumière est UV, mais dans la revendication 1 chaque genre de lumière peut être utilisé. Toutes les possibilités données dans la revendication ne résolvent pas le problème (article 6 PCT).



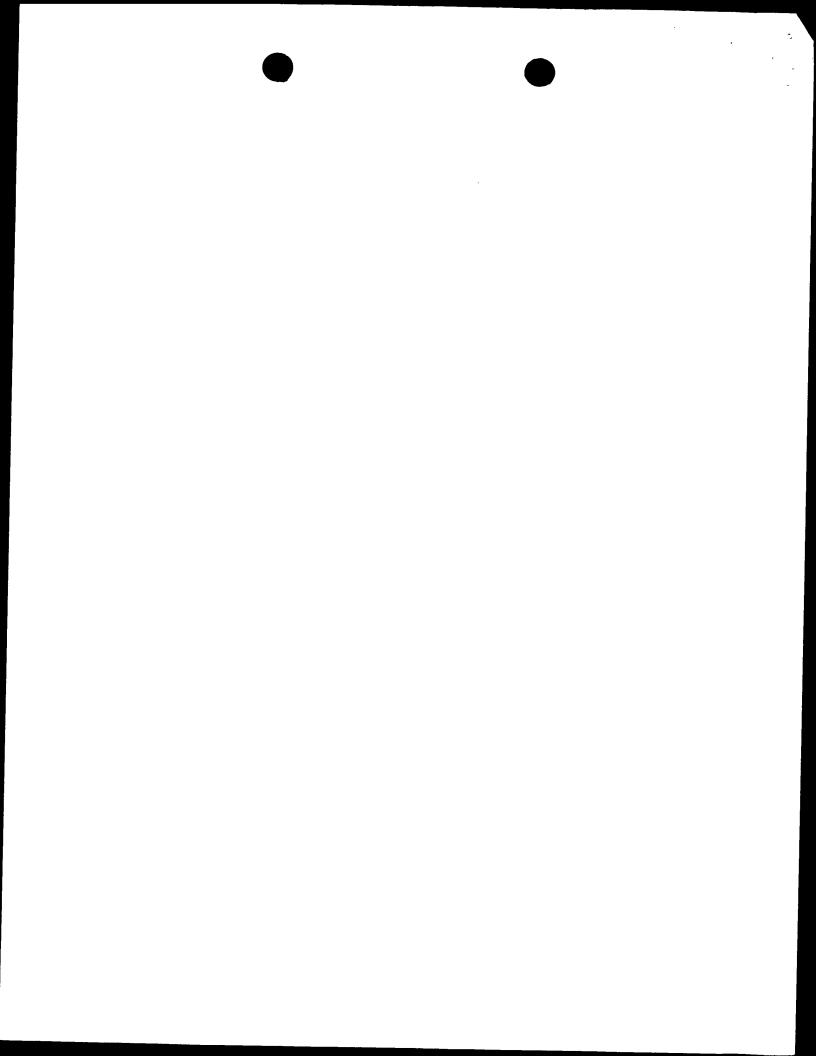
PATENT COOPERATION TREATY

PCT

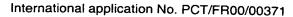
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

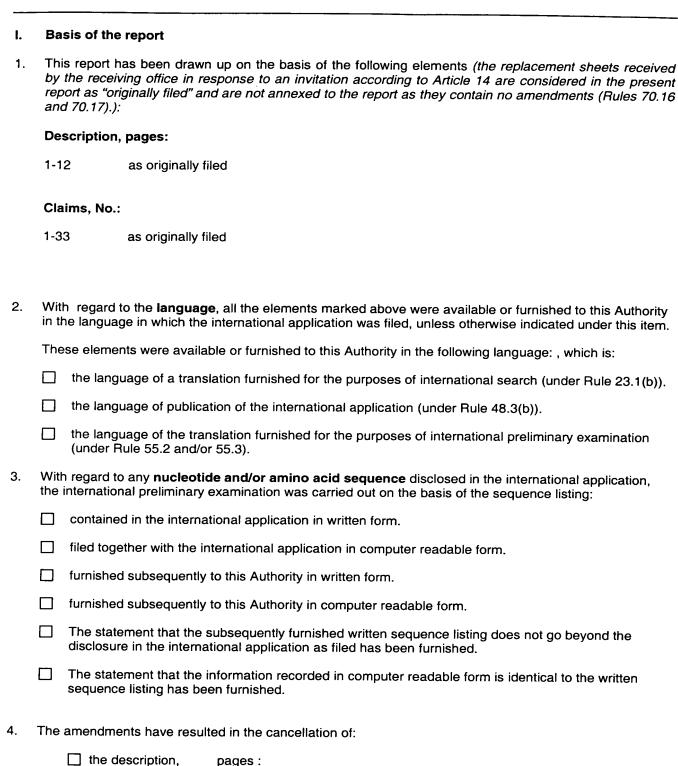
(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or Agent's file reference R 99013 See Notification of Transmittal of Examination Report (Form PCT/I		on of Transmittal of International Preliminary Report (Form PCT/IPEA/416)				
International application No. International filing de 15/02/2000			International filing date (15/02/2000	day/month/year)	Priority date (day/month/year) 17/02/1999	
Inter C11I	national Pa D3/00	tent C	lassification (IPC) or r	national classification and I	PC	
	icant DIA CHIMI	E et a	ı.			
1.	This interr	ationa	al preliminary examina e applicant according	ation report has been prep to Article 36.	pared by this Interna	ational Preliminary Examining Authority and is
2.	This REPO	ORT co	onsists of a total of 7 s	sheets including this title pa	age.	
	☐ This	report	is also accompanied	d by ANNEYES in shor	ets of the description	on, claims and/or drawings which have been ns made before this Authority (see Rule 70.16
	These and	nexes	consist of a total of	sheets.		
3.	This repor	t conta	ains indications relatin	ng to the following items:		
	1	\boxtimes	Basis of the report			
	11		Priority			
	Ш		Non-establishment	of opinion with regard to no	ovelty, inventive step	and industrial applicability
	IV		Lack of unity of inve			
	٧	⊠	Reasoned statement citations and explan	nt according to Article 35(nations supporting such sta	2) with regard to notement	ovelty, inventive step or industrial applicability;
	VI		Certain documents	cited		
	VII	\boxtimes	Certain defects in the	ne international application		
	VIII	⊠	Certain observation	s on the international appli	cation	
Da	te of submi	ssion	of the demand		Date of completion	of this report
07/	/09/2000				09.05.2001	
Na	me and ma	ailing	address of the IPEA	1	Authorized officer:	
-	European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0, Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465				Ekholm, M Telephone No. +4	



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT



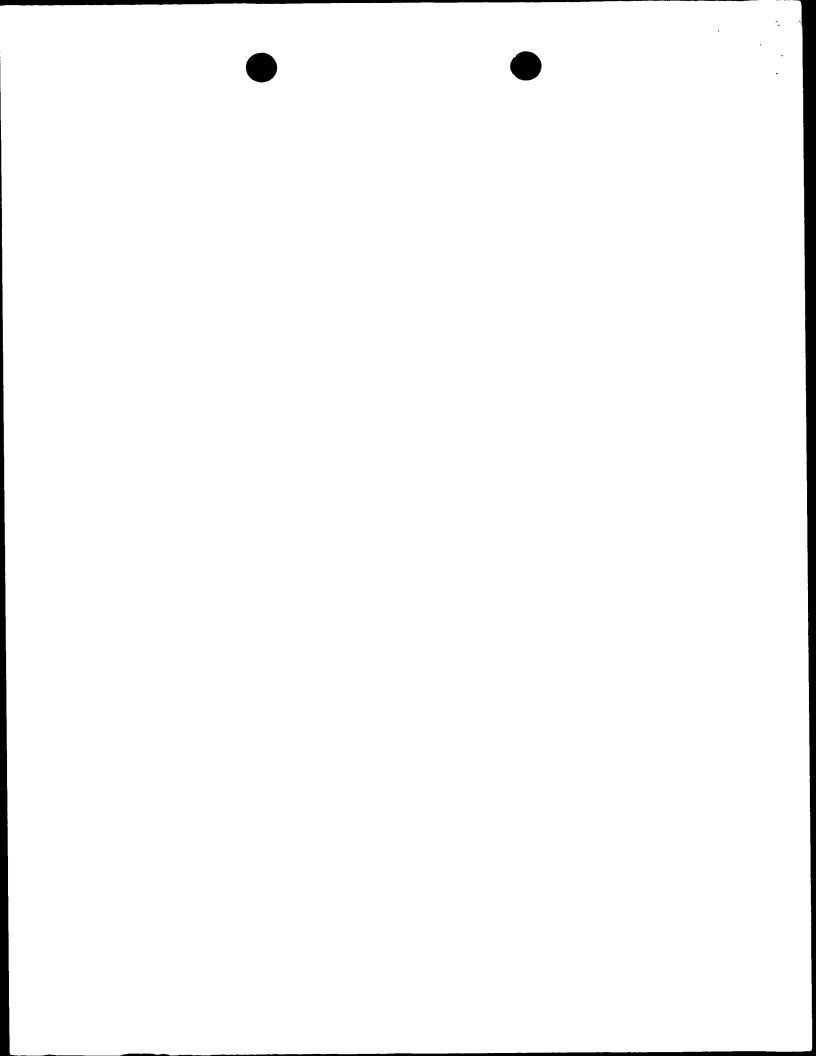


Nos:

sheets/fig:

the claims,

the drawings,



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT



5.		This report has been written disregarding (some of) the amendments, which were considered a going beyond the description of the invention, as filed, as is indicated below (Rule 70.2(c)):					
		(All replacement sheets co attached to this report).	omprising ame	endments of	this nature sho	ould be indicated	in point 1 and
6.	6. Additional observations, if necessary:						
V.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industria applicability; citations and explanations supporting such statement						
1.	Stat	ement					
	١	Novelty	Yes: No:	Claims Claims	1-33		
	l	nventive Step	Yes: No:	Claims Claims	1-33		
	li	ndustrial Applicability	Yes: No:	Claims Claims	1-33		
2.	Citations and explanations						
	see	separate sheet					

VII. Certain defects in the international application

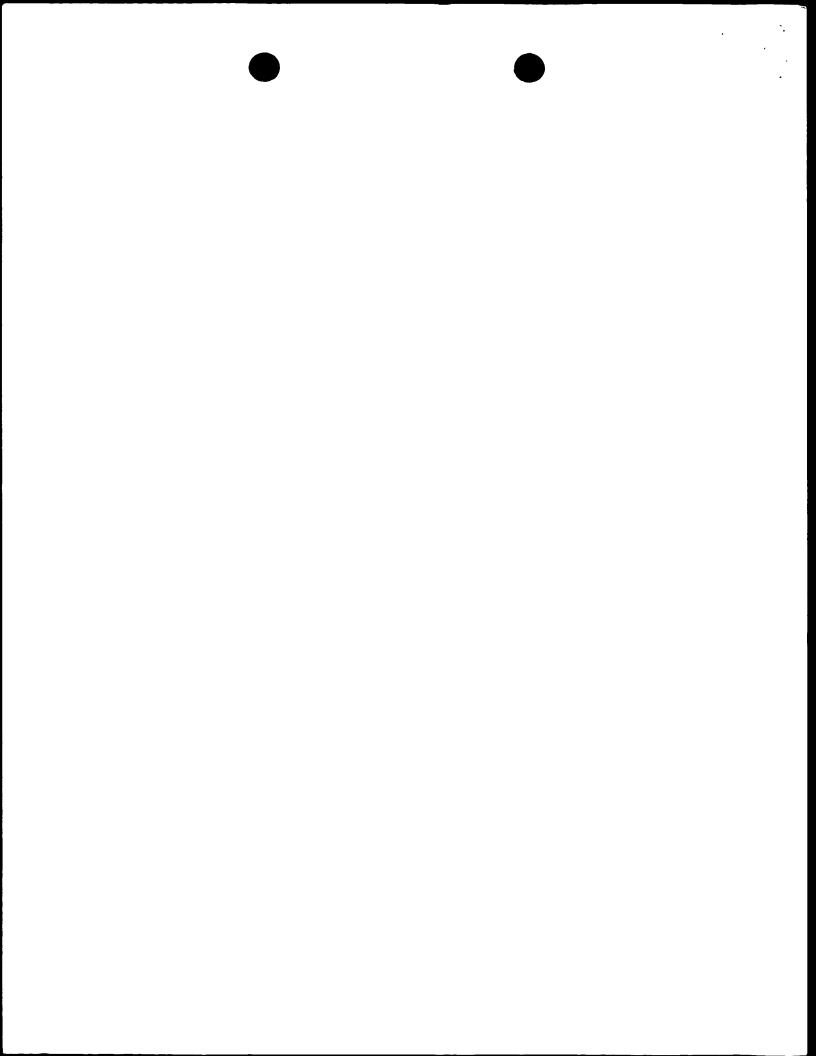
The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

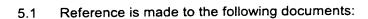
see separate sheet

VIII. Certain observations in the international application

The following observations on the clarity of the claims, descriptions, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

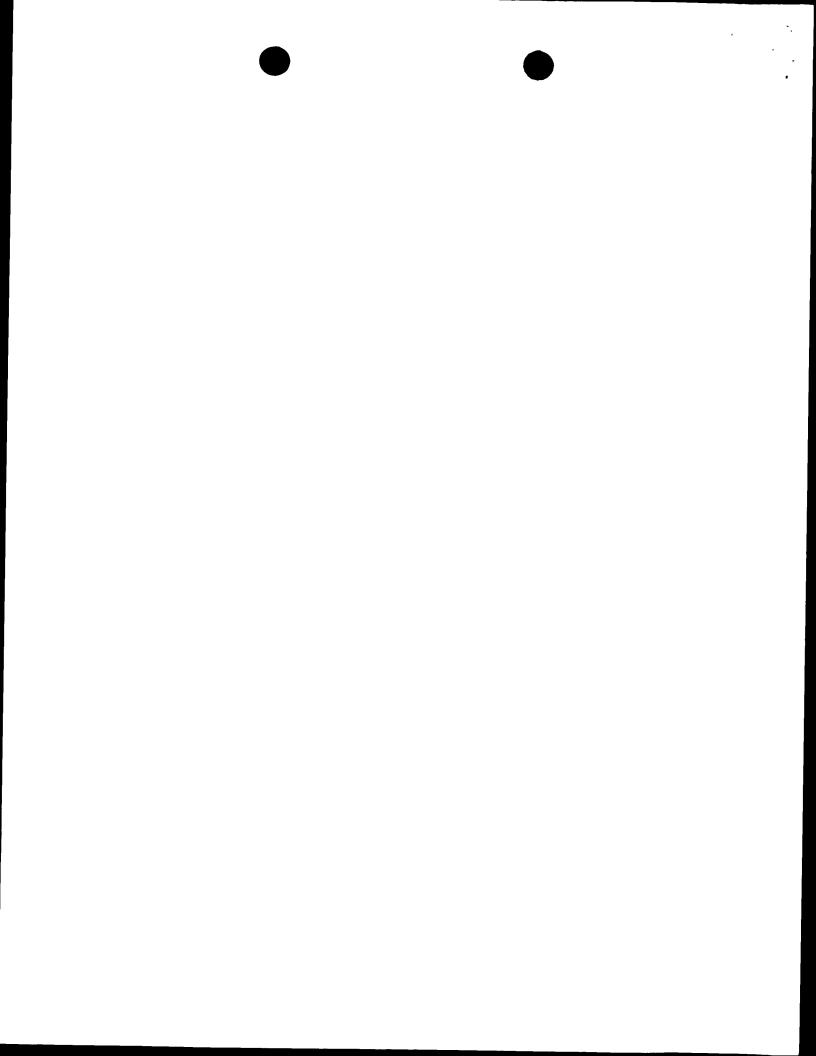




D1: FR-A-2 766 494 D2: FR-A-2 729 673

5.2 Novelty (Article 33(2) PCT)

- 5.2.1 Documents D1 and D2 all disclose compositions comprising titanium dioxides, water and alcohol but they say nothing about the pH of the compositions. The subject matter of claims 1-33 is novel.
- 5.3 Inventive step (Article 33(3) PCT)
- 5.3.1 The problem that the applicant intends to solve relates to the preparation of a composition used for cleaning and/or disinfecting surfaces exposed to light.
- 5.3.2 The solution proposed by the applicant is to use titanium dioxide nanoparticles capable under light of generating free radicals which disinfect the surfaces and oxidize the soiling.
- 5.3.3 The problem in document D1 relates to the preparation of a composition which is self-cleaning and adheres effectively to surfaces (see D1 page 1 lines 23-27). The self-cleaning effect comes from titanium dioxide, which by virtue of its photocatalytic activity permits the breakdown of organic or bioorganic molecules (see D1 page 1 lines 5-12). One of the proposed solutions preparation of dispersions of particles of titanium dioxide in which the liquid phase comprises at least one crosslinking catalyst and at least one polyorganosiloxane (see D1 page 2 lines 9-18). The titanium dioxide used has a size of not more than 100 nm, in particular between 10 and 50 nm, and the nature of the crystalline phase is, preferably, the anatase form (see D1 page 5 lines 1-8). Preferably, the particles of the dispersion have a BET specific surface area of at least 70 m²/g (see D1 page 9 lines 21-22). The titanium dioxide particle solids content is at least 0.5% by weight of the dispersion (see D1 page 10 lines 9-10). The proportion of the titanium dioxide particles represents in general at least 5% and not more than 90% by weight of the mixture of particles and polyorganosiloxane; this gives a minimum of 0.05% polyorganosiloxane in the dispersion (with 0.5% TiO2 in the dispersion and a ratio between the particles and polyorganosiloxanes of 9:1) (see D1 page 10 lines 1-10). The solvent of the liquid phase of the dispersion according to the invention may be aqueous or organic; in general, it





comprises an organic solvent such as, for example, octamethylcyclotetrasiloxane, white spirit, C_1 - C_8 alcohols and aliphatic or aromatic hydrocarbons (see D1 page 4 lines 25-31).

There is nothing in document D1 which talks of the pH, but even in the application there is nothing to show that the pH is essential for the effect of the dispersion. A feature which is not essential cannot constitute an inventive step.

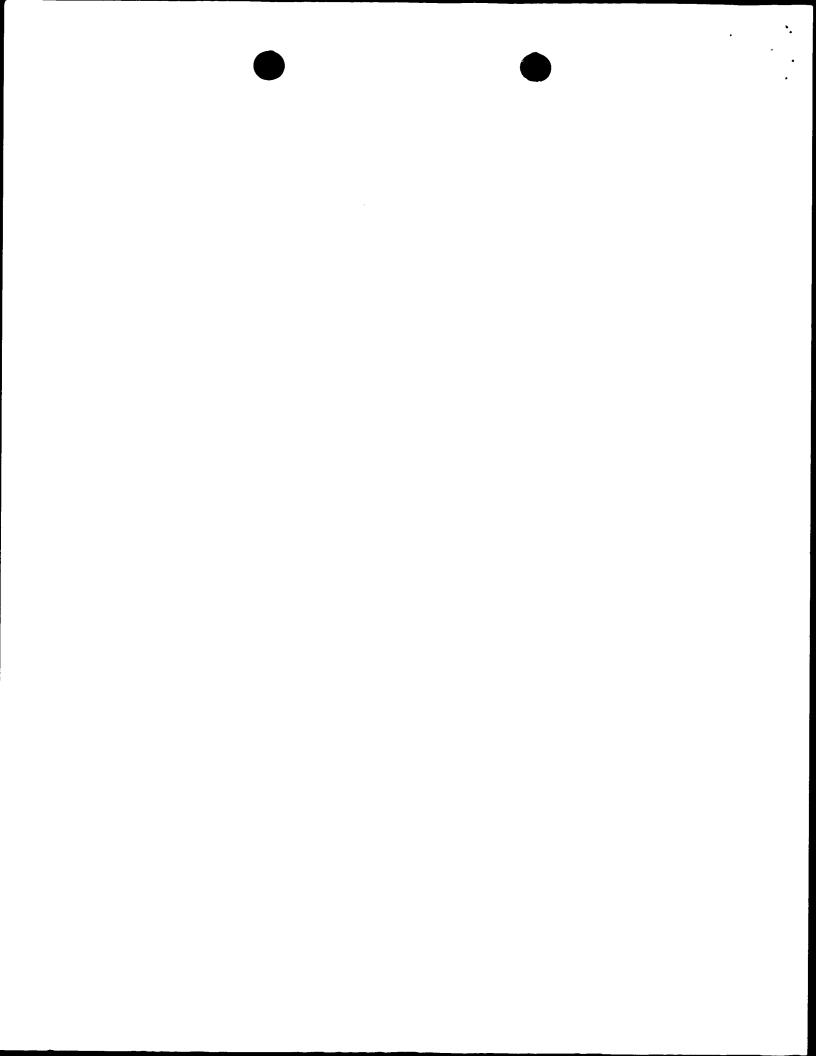
The same line of argument is applicable to the boiling point of the alcohols used as solvents of the dispersions.

Although nothing was said in document D1 regarding the bonds between the polymers and the titanium dioxide particles, it is clear that they are electrostatic bonds. These bonds normally exist in polymers unless they have been explicitly removed.

The subject matter of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 31 and 33 of the present application is therefore not inventive in the light of document D1.

5.3.4 The problem in document D2 relates to the preparation of a detergent composition which is able, without chemical agents, to remove microorganisms (see D2 page 1 lines 25-26). The proposed solution concerns a composition containing titanium dioxide in the form of elementary particles whose size is less than 100 nm, very particularly of the order of 20 to 60 nm, and whose specific surface area is greater than 150 m²/g, very particularly of the order of 200 to 300 m²/g (see D2 page 1 lines 6-8 and 31-36). The nature of the elementary particles of titanium dioxide is preferably anatase (see D2 page 2 lines 12-13). In the detergent composition, the proportion of titanium dioxide, expressed in dry terms, may be at least approximately 0.1%, preferably of the order of 0.1 to 5% (see D2 page 10 lines 4-8). When the detergent composition is made for the care of hard surfaces, it comprises between 10 to 30% of an organic solvent such as isopropanol, methanol, ethanol or acetone (see D2 page 10 lines 21-23). The compositions also comprise between 44-89% water (see D2 page 10 lines 25-34).

The subject matter of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 31



INTERNATIONAL PRELIMINARY **EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET**

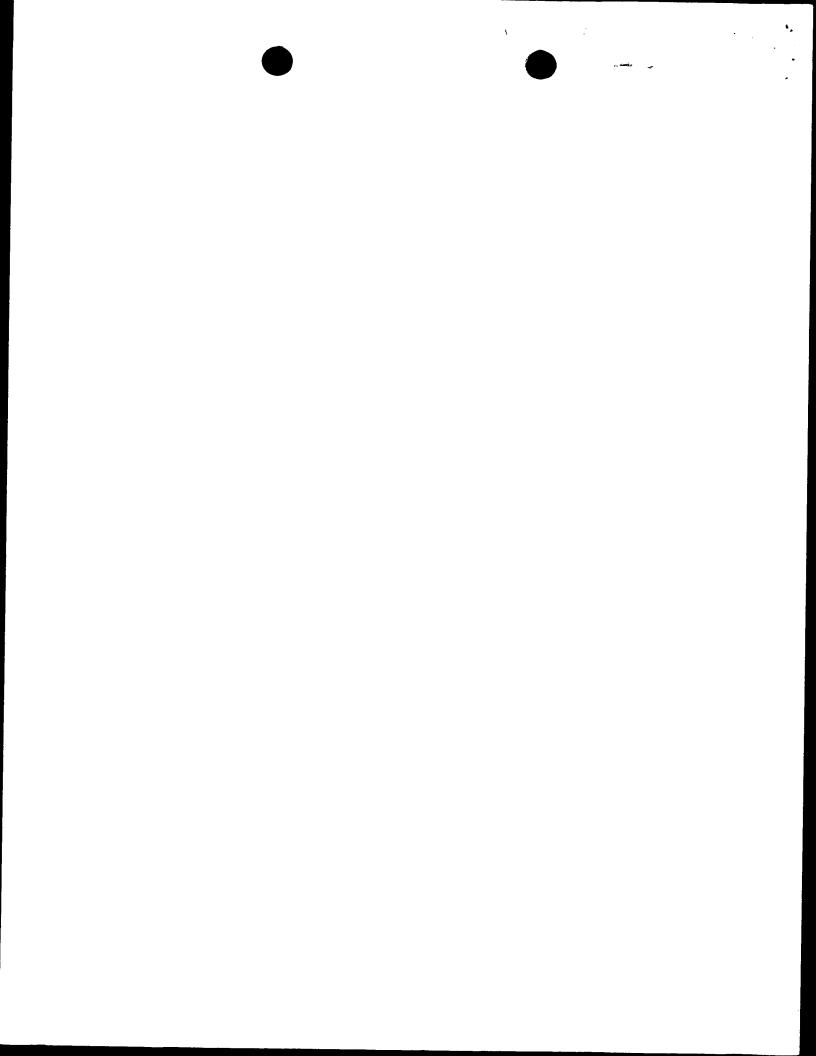
- and 33 of the present application is therefore not inventive in the light of document D2.
- 5.3.5 The subject matter of claims 14-17, 27-30 and 32 is only preferred features and does not help solve the problem of the application. A feature which is not essential cannot constitute an inventive step.

Irregularities in the international application VII.

- Products which are trademarks must be labelled as such (see page 5 lines 1, 7.1 2, 4, 34, 35, 37; page 6 line 27).
- Contravention of the requirement of Rule 5.1 a) ii) PCT, the description does 7.2 not indicate the relevant prior art set out in the document D1 and does not cite this document.

Remarks relating to the international application VIII.

- Example 6 does not come within the limits of claim 1, thereby rendering the 8.1 limits of claim 1 uncertain. The pH of the dispersion is 6.5 and the isoelectric point of the titanium dioxide (anatase) is between 5.5 and 6 (see the application page 2 line 19). This gives a difference between the pH and the isoelectric point which is less than 1 unit or, in the best case, exactly 1 unit (Article 6 PCT).
- Claims 1 and 31 are unclear since in the description it is written that the 8.2 titanium dioxide has photooxidizing properties which give the disinfection effect. This effect only exists when the light is UV, but in claim 1 every type of light may be used. Not all the possibilities given in the claim solve the problem (Article 6 PCT).



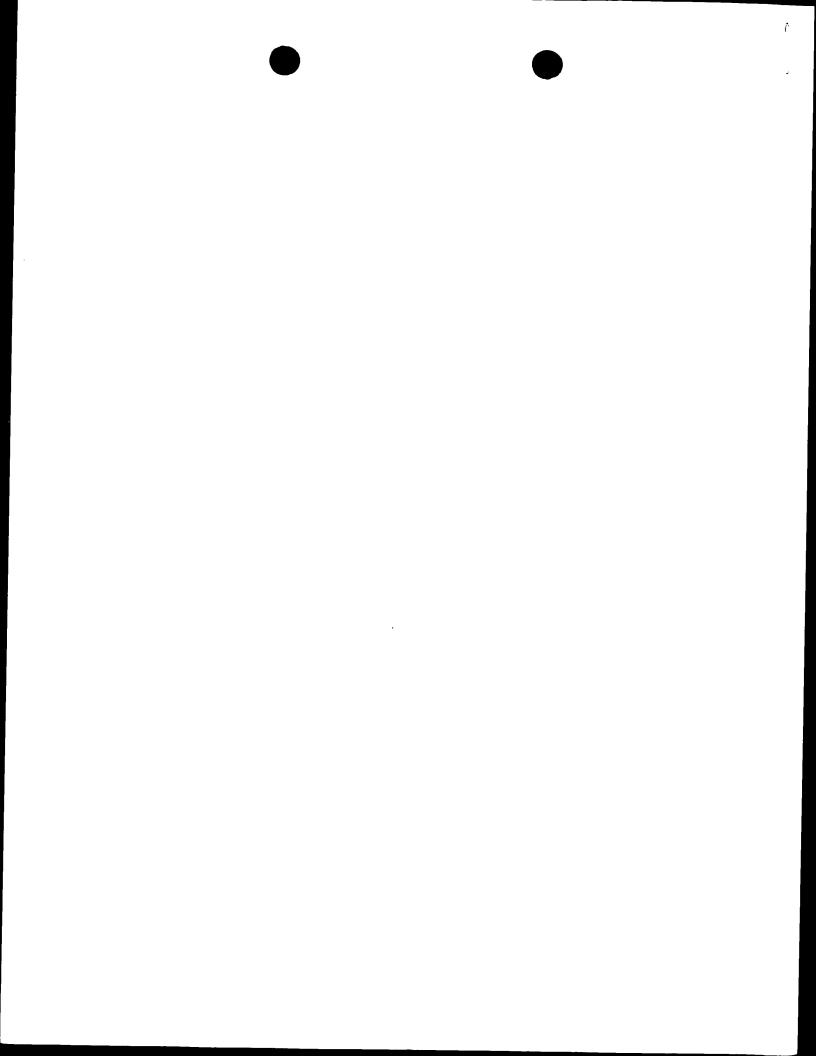
PCT

REC'D 1 1 MAY 2001

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTÉRNATIONAL PCT

(article 36 et règle 70 du PCT)

			(artiolo do de la	9.0	<u></u>
Référence du mandataire R 99013	dossier du	déposant ou du	POUR SUITE A DO	voir la noti NNER préliminair	fication de transmission du rapport d'examen re international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande inte	mationale n	•	Date du dépot internation	al (jour/mois/année)	Date de priorité (jour/mois/année)
PCT/FR00/		•	15/02/2000		17/02/1999
		ale des brevets (CIB	l) ou à la fois classification n	ationale et CIB	
Déposant					
RHODIA C	HIMIE et	al.			
Le prés internat	ent rappo ional, est	rt d'examen prélin transmis au dépo	ninaire international, étal sant conformément à l'ai	oli par l'administara rticle 36.	tion chargée de l'examen préliminaire
			s, y compris la présente f		
été l'ac	modifiées dministrati				des revendications ou des dessins qui ont ntenant des rectifications faites auprès de le 70.16 et l'instruction 607 des Instructions
Ces an	nexes col	mprennent feuille	es.		
3. Le prés		ort contient des in	dications relatives aux p	oints suivants:	
11	☐ Prio	rité			
;; iii	☐ Abs	ence de formulati plication industrie	on d'opinion quant à la n elle	ouveauté, l'activité	inventive et la possibilité
l iv	☐ Abs	ence d'unité de l'i	nvention		9.49.6
V	⊠ Déc d'ap	laration motivée s plication industrie	selon l'article 35(2) quant elle; citations et explicatio	à la nouveauté, l'a ons à l'appui de cet	ctivité inventive et la possibilité te déclaration
VI	☐ Cer	tains documents	cités		
VII			demande internationale		
VIII	⊠ Obs	servations relative	es à la demande internati	onale	
Date de pré internationa	esentation d	e la demande d'exa	men préliminaire	Date d'achèvemer	nt du présent rapport
07/09/20	00			09.05.2001	
Nom et adr	réliminaire i	e de l'administration nternational:	n chargée de	Fonctionnaire auto	orisé
	D-80298	ropéen des brevets Munich 89 2399 - 0 Tx: 523	656 epmu d	Ekholm, M	B
		89 2399 - 4465	- · - r	N° de téléphone +	49 89 2399 8210



RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

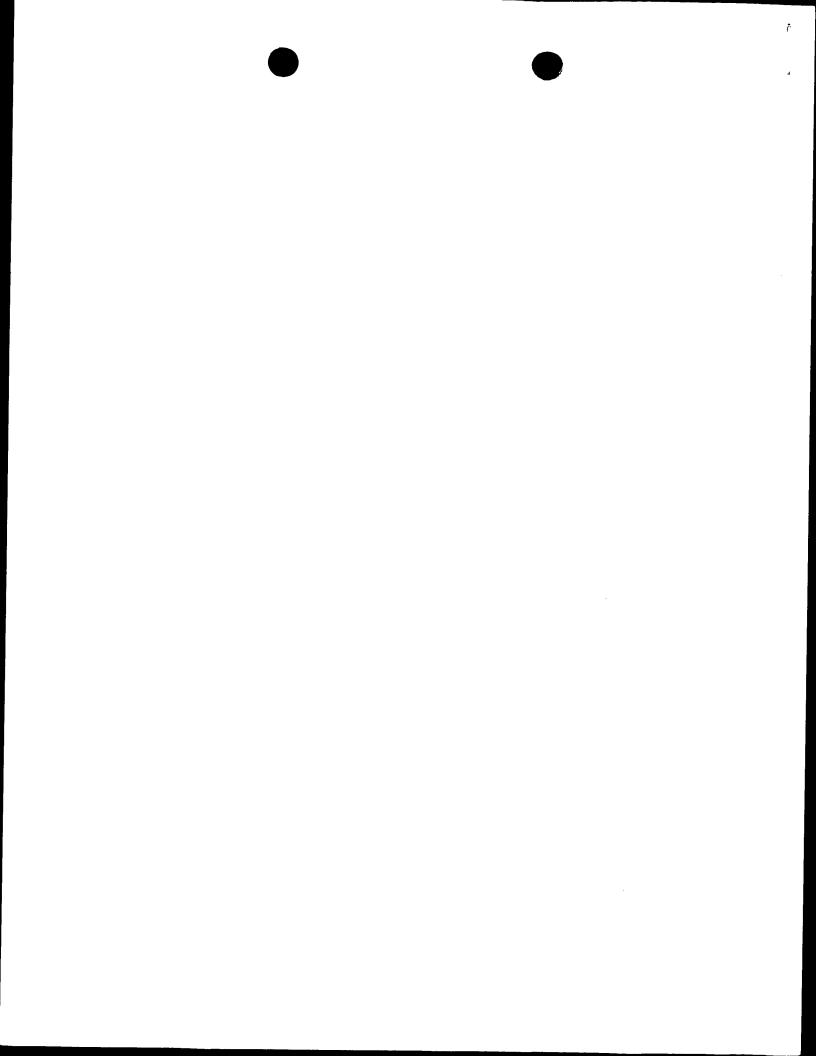
Demande internationale n° PCT/FR00/00371

I. Base du rapport

1.	à l'of	fice récepteur en rép ort comme "initialem	léments de la demande internationale (les feuilles de remplacement qui ont été remises ponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent pent déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent gles 70.16 et 70.17)):
	Desc	cription, pages:	
	1-12	v	ersion initiale
	Rev	endications, N°:	
	1-33	v	version initiale
0	-	ee qui concorno la la	ingue, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou
2.	lui o doni	nt été remis dans la née sous ce point.	langue dans laquelle la demande internationale à été déposée, saul indication servicies
	Ces	éléments étaient à l	la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :
			duction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
		la langue de publica	ation de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
		la langue de la trad 55.3).	uction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou
3.	inte	ce qui concerne les rnationale (le cas éc uences :	séquences de nucléotides ou d'acide aminés divulguées dans la demande chéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des
		contenu dans la de	emande internationale, sous forme écrite.
		déposé avec la der	mande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
			nt à l'administration, sous forme écrite.
		remis ultérieureme	nt à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
		La déclaration, sele de la divulgation fa	on laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà lite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
		La déclaration, sel	on laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à des séquences Présenté par écrit, a été fournie.
4	. Les	s modifications ont e	ntraîné l'annulation :
		de la description,	pages:
		des revendications	s, n ^{os} :

feuilles:

☐ des dessins,





Demande internationale n° PCT/FR00/00371

5. 🏻	Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considéré comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règ 70.2(c)):
	70.2(c)):

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

- 6. Observations complémentaires, le cas échéant :
- V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- 1. Déclaration

Nouveauté

Oui: Revendications 1-33

Non: Revendications

Activité inventive

Oui: Revendications

Non: Revendications 1-33

Possibilité d'application industrielle Oui : Revendications 1-33

Non: Revendications

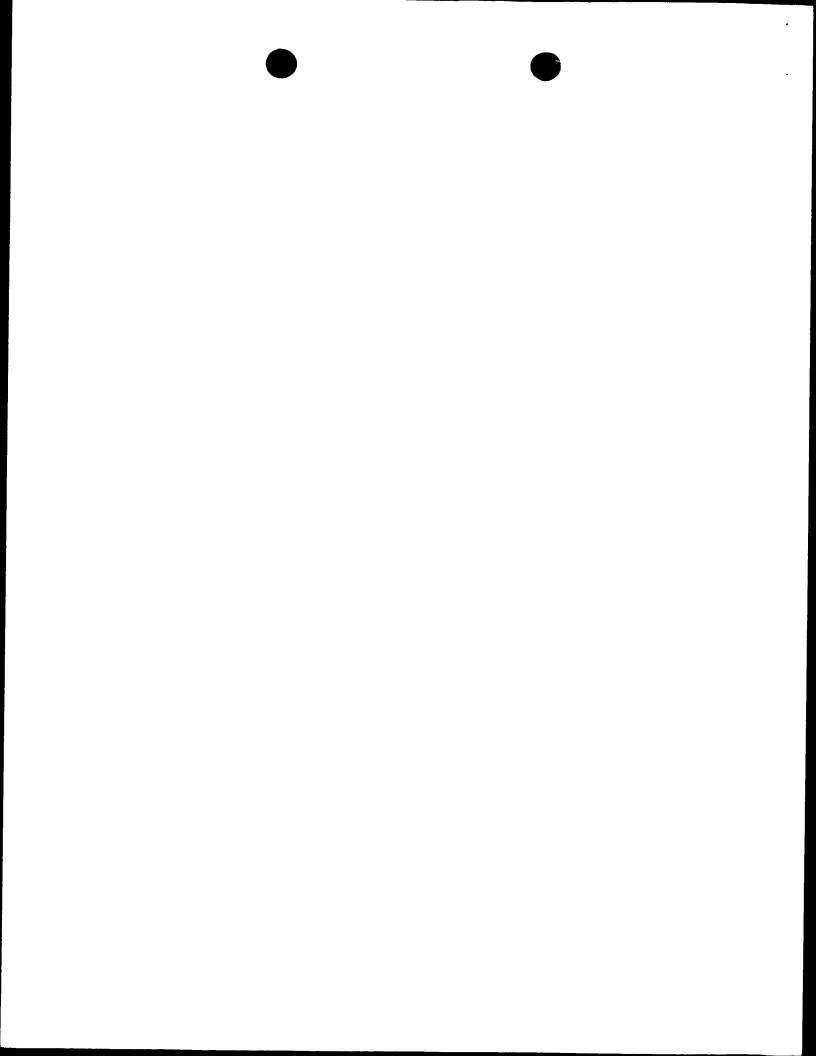
2. Citations et explications voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées : voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description : voir feuille séparée



RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

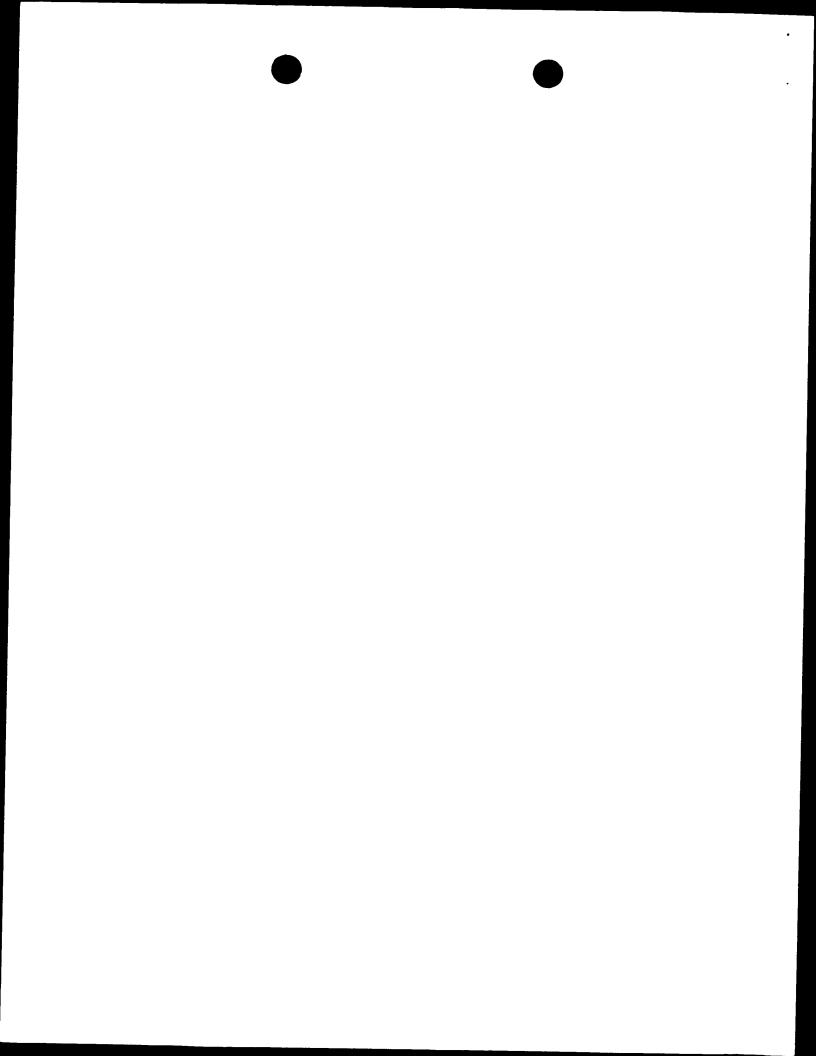


- Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité V. inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- Il est fait référence aux documents suivants: 5.1

D1: FR-A-2 766 494

D2: FR-A-2 729 673

- Nouveauté (article 33(2) PCT) 5.2
- 5.2.1 Les documents D1 et D2 divulguent tous des compositions comprenant des dioxydes de titane, l'eau et l'alcool, mais ils ne disent rien sur le pH des compositions. L'objet des revendications 1-33 est neuf.
- Activité inventive (article 33(3) PCT) 5.3
- 5.3.1 Le problème que la demanderesse veut résoudre porte sur la préparation d'une composition utilisée pour le nettoyage et/ou la désinfection de surfaces exposées à la lumière.
- 5.3.2 La solution proposée par la demanderesse est d'utiliser des nanoparticles de dioxyde de titane susceptible de générer à la lumière des radicaux libres désinfectant des surfaces et oxydants des salissures.
- 5.3.3 Le problème dans le document D1 porte sur la préparation d'une composition qui est autonettoyante est adhère bien aux surfaces (voir D1 page 1 lignes 23-27). L'effet autonettoyant vient de dioxyde de titane qui permet par son activité photocatalytique, la dégradation de molécules organique ou bioorganiques (voir D1 page 1 lignes 5-12). L'une des solutions proposées préparation des dispersions des particules de dioxyde de titane, dans laquelle la phase liquide comprends au moins un catalyseur de réticulation et au moins un polyorganosiloxane (voir D1 page 2 lignes 9-18). Le dioxyde de titane utilisé a





une taille d'au plus 100 nm, notamment comprise entre 10 et 50 nm, et la nature de la phase cristalline est, de préférence, la forme anatase (voir D1 page 5 lignes 1-8). De préférence, les particules de la dispersion présentent une surface spécifique BET d'au moins 70 m²/g (voir D1 page 9 lignes 21-22). L'extrait sec en particules de dioxyde de titane est d'au moins 0.5% en poids de la dispersion (voir D1 page 10 lignes 9-10). La proportion des particules de dioxyde de titane représente en général au moins 5% et au plus 90% en poids du mélange particules + polyorganosiloxane; ça donne un minimum de 0.05% de polyorganosiloxane dans la dispersion (avec 0.5% TiO2 dans la dispersion et une relation entre les particules et les polyorganosiloxanes de 9:1) (voir D1 page 10 lignes 1-10). Le solvant de la phase liquide de la dispersion selon l'invention peut être aqueuse ou organique, en général il s'agit d'un solvant organique comme par exemple octaméthylcyclotétrasiloxane, le white spirit, les alcools en C₁-C₈ et les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques (voir D1 page 4 lignes 25-31).

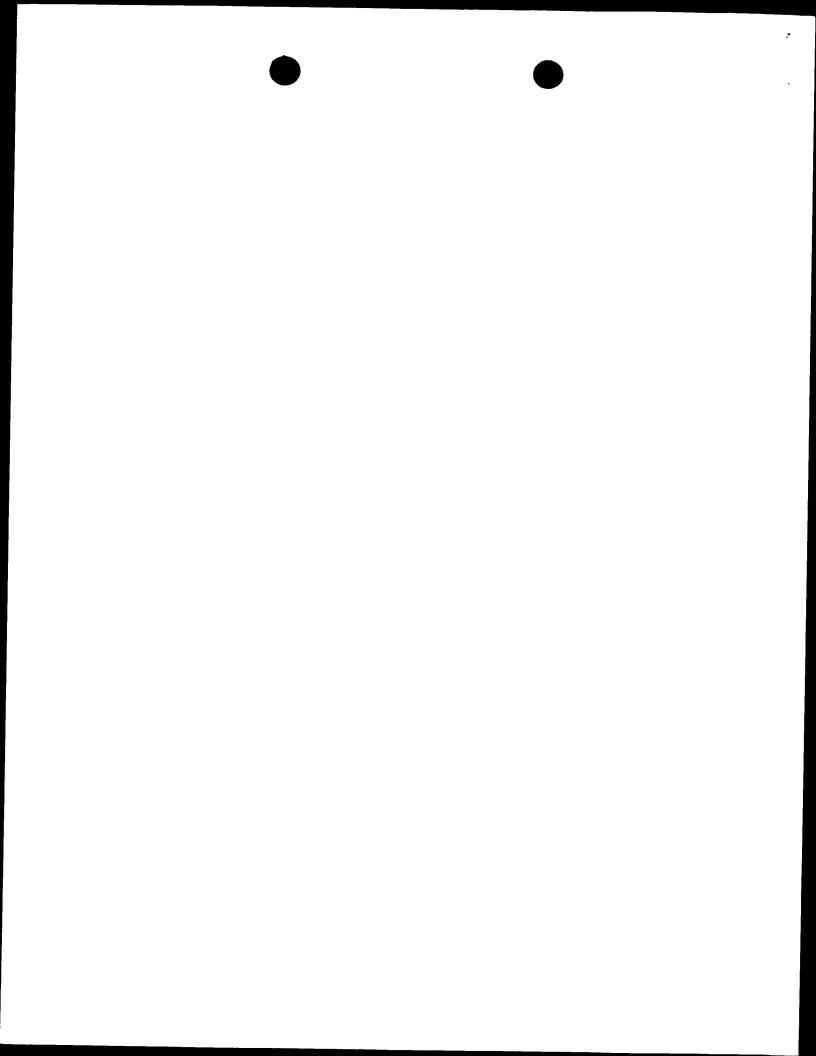
Il n'y a rien dans le document D1 qui parle du pH, mais même dans la demande il n'y a rien qui montre que le pH est essentiel pour l'effet de la dispersion. Un trait qui est non essentiel ne peut pas constituer une activité inventive.

La même argumentation est applicable pour le point d'ebultion des alcools utilisés comme solvants dans les dispersions.

Même si rien n'a été dit dans document D1 sur les liaisons entre les polymères et les particules de dioxyde de titane, c'est claire qu'ils sont des liaisons électrostatiques. Ces liaisons existe normalement dans les polymères sauf s'ils ont été enlevés exprès.

L'objet des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 31 et 33 de la présente demande n'est donc pas inventive au vu document D1.

5.3.4 Le problème dans le document D2 porte sur la préparation d'une composition détergente qui peut, sans des agents chimiques, éliminer les micro-organismes (voir D2 page 1 lignes 25-26). La solution proposée concerne une composition contenant du dioxyde de titane sous forme de particules élémentaires de taille



RAPPORT D'EXAMEN

Ō

PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

inférieure à 100 nm, tout particulièrement de l'ordre 20 à 60 nm, et de surface spécifique supérieure à 150 m²/g, tout particulièrement de l'ordre 200 à 300 m²/g (voir D2 page 1 lignes 6-8 et 31-36). La nature des particules élémentaires de dioxyde de titane est préférentiellement l'anatase (voir D2 page 2 lignes 12-13). Dans la composition détergent, le taux de dioxyde de titane, exprimé en sec, peut-être d'au moins 0.1% environ, de préférence de l'ordre de 0.1 à 5% (voir D2 page 10 lignes 4-8). Quand la composition détergent est faite pour l'entretien des surfaces dures, elle comprend entre 10 à 30% d'un solvant organique comme isopropanol, méthanol, éthanol ou acétone (voir D2 page 10 lignes 21-23). Les compositions comprennent aussi entre 44-89% l'eau (voir D2 page 10 lignes 25-34).

L'objet des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 31 et 33 de la présente demande n'est donc pas inventive au vu document D2.

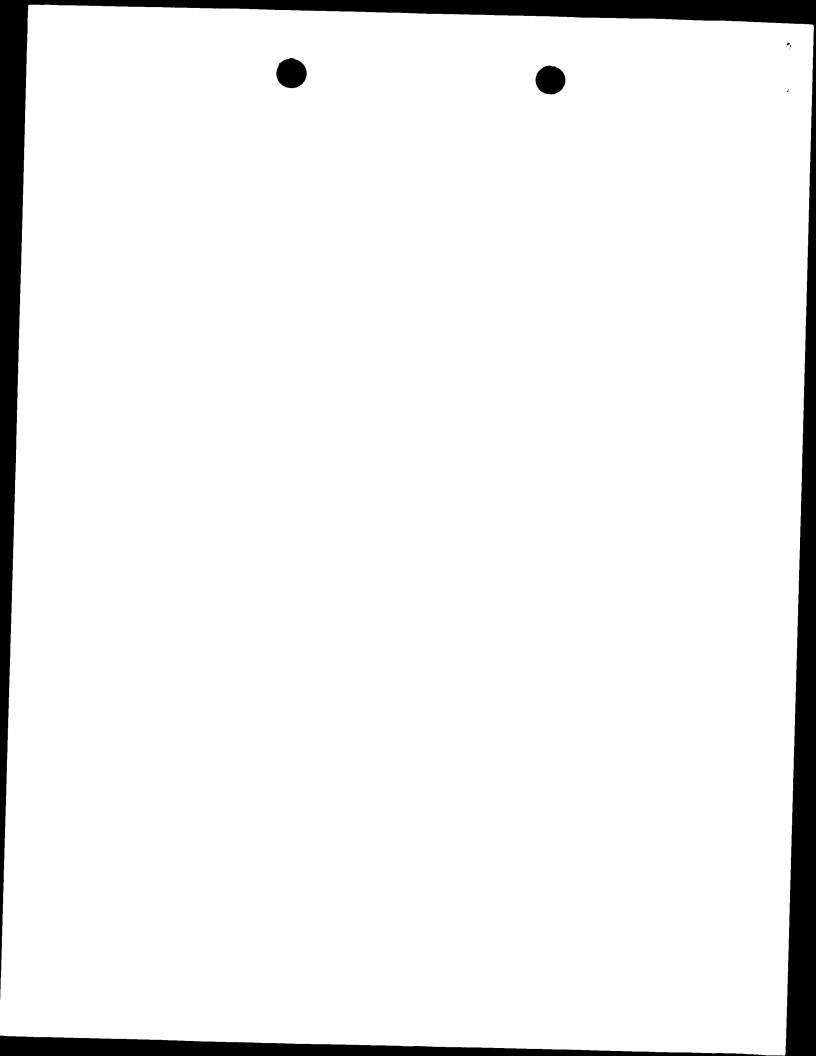
5.3.5 L'objet des revendications 14-17, 27-30 et 32, n'est que des traits préférés et n'aide pas à résoudre le problème de la demande. Un trait qui est non essentiel ne peut pas constituer une activité inventive.

Irrégularités dans la demande internationale VII.

- Les produits, qui sont des marques de fabrique, doivent être signalés en tant que 7.1 tels (voir page 5 lignes 1, 2, 4, 34, 35, 37; page 6 ligne 27).
- Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas 7.2 l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans le document D1 et ne cite pas ce document.

Observations relatives à la demande internationale VIII.

L'exemple 6 n'entre pas dans les limites de la revendication 1, ce qui rendre les 8.1 limites de la revendication 1 incertain. Le pH des dispersions est 6.5 et le point isoélectrique du dioxyde de titane (anatase) est entre 5.5 et 6 (voir la demande



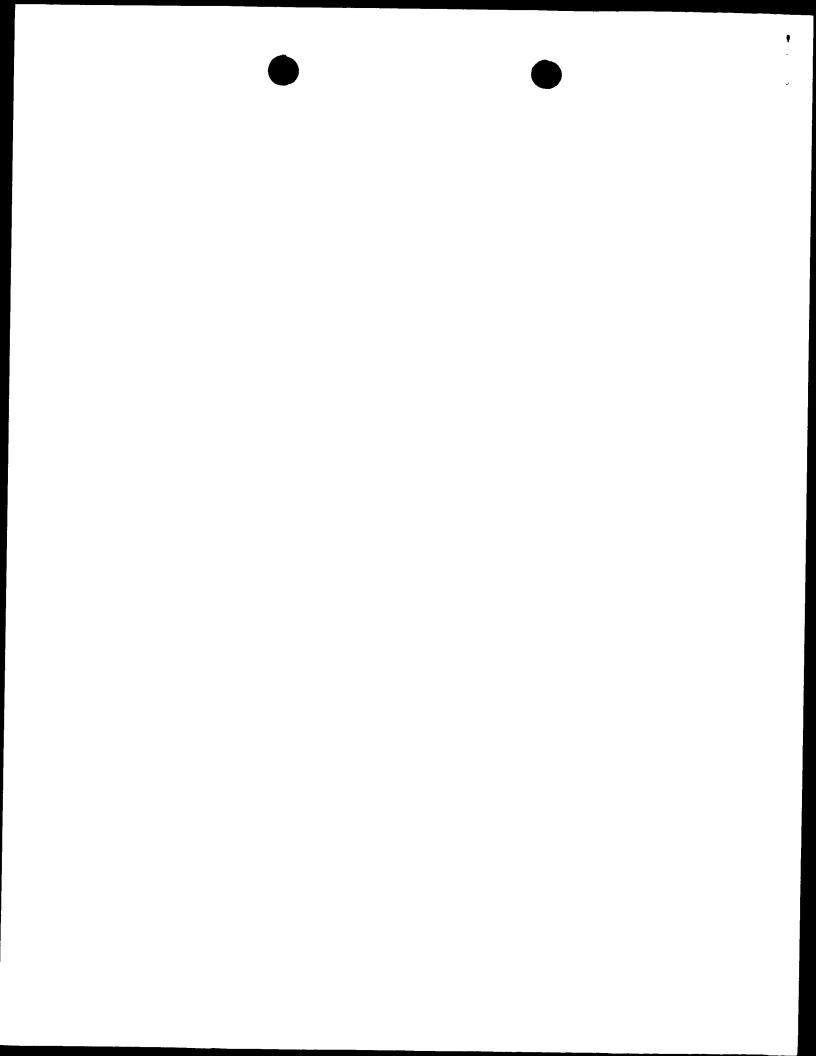
Demande internationale n° PCT/FR00/00371

.. DOT/ED00/0027

PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

page 2 ligne 19). Cela donne une différence entre le pH et le point isoélectrique qui est moins que 1 unité ou, dans le meilleur cas, exactement 1 unité (article 6 PCT).

8.2 Les revendications 1 et 31 ne sont pas clairs parce que dans la description c'est écrit que le dioxyde de titane a des propriétés photo oxydantes qui donne l'effet de désinfection. Cet effet n'existe que quand la lumière est UV, mais dans la revendication 1 chaque genre de lumière peut être utilisé. Toutes les possibilités données dans la revendication ne résolvent pas le problème (article 6 PCT).



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70) 0 / C/O 0 9 /L 4

Applicant's or agent's file reference R 99013	FOR FURTHER ACTIO	ON SeeNotificat Examination	tionofTransmittalofInternational Preliminary n Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/FR00/00371	International filing date (a		Priority date (day/month/year) 17 February 1999 (17.02.99)
International Patent Classification (IPC) or C11D 3/00, 7/20, 3/12	national classification and IP	С	
Applicant	RHODIA CI	IIMIE	
and is transmitted to the applicant 2. This REPORT consists of a total of	of sheets, inc	cluding this cover	sheet. ion, claims and/or drawings which have been rations and before this Authority (see Rule AN 2 3 2002
II Priority III Non-establishment IV Lack of unity of it V Reasoned statement citations and exp VI Certain document VII Certain defects in	nt of opinion with regard to n invention ent under Article 35(2) with n lanations supporting such sta	ovelty, inventive segard to novelty, tement	step and industrial applicability inventive step or industrial applicability;
Date of submission of the demand 07 September 2000 (Name and mailing address of the IPEA/	(07.09.00)	Date of completio (Authorized office	09 May 2001 (09.05.2001)

Telephone No.

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (July 1998)

Facsimile No.

		-
		•
+ 21		
	•	

International application No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/FR00/00371

	of the rep	
1. With	regard to	the elements of the international application:*
	the inter	national application as originally filed
$\overline{\boxtimes}$	the desc	ription: , as originally filed
<u></u>	pages	1-12 , filed with the demand
	pages	filed with the letter of
	pages -	, filed with the rest of
\boxtimes	the clair	as originary free
	pages	, as amended (together with any statement under Article 19, filed with the demand
	pages	, filed with the demand
	pages	, filed with the letter of
_	pages	,
	the drav	, as originary med
	pages	, filed with the demand
1	pages	, filed with the letter of
	pages	
[_	the seque	ence listing part of the description: , as originally filed
1	pages	, as originally filed, filed with the demand
	pages pages	, filed with the letter of
	ith regard	to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which is a spallable or furnished to this Authority in the following language which is:
	the lar	nguage of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
	the lai	nguage of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). Inguage of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/
3. W	or 55.	to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international examination was carried out on the basis of the sequence listing:
	conta	ined in the international application in written form.
1 }	filed	together with the international application in computer readable form.
1 7	furnis	shed subsequently to this Authority in written form.
1 7	ヸ ゙ .	1 and subsequently to this Authority in computer readable form.
<u>ן</u> [The	statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the
		statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has furnished.
4.	The	amendments have resulted in the cancellation of:
"		the description, pages
		the claims, Nos.
1	Ħ	the drawings, sheets/fig
5. [This beyon	report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go and the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**
i	Replacement In this rep	nt sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to ort as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16).
**	ina 70.17). Anv renlac	ement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.
^	, replac	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 00/00371

Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability citations and explanations supporting such statement

Statement			
Novelty (N)	Claims	1-33	YES
Hoveley (14)	Claims		NO NO
(10)	Claims		YES
Inventive step (IS)	Claims	1-33	NO
11 1 11 (TA)	Claims	1-33	YES
Industrial applicability (IA)	Claims		NO

- Citations and explanations
 - Reference is made to the following documents:

D1: FR-A-2 766 494

D2: FR-A-2 729 673

- 2. Novelty (PCT Article 33(2))
- 2.1 Documents D1 and D2 both disclose compositions including titanium dioxides, water and alcohol, but there is no mention of the pH of said compositions. Therefore, the subject matter of Claims 1-33 is novel.
- 3. Inventive step (PCT Article 33(3))
- 3.1 The problem that the applicant aims to solve is that of preparing a composition for cleaning and/or disinfecting surfaces exposed to light.
- 3.2 The solution proposed by the applicant is to use titanium dioxide nanoparticles capable of generating, upon exposure to light, surfacedisinfecting and soil-oxidating free radicals.

		-

PCT/FR 00/00371

The problem addressed by document D1 relates to the 3.3 preparation of a self-cleaning composition with good surface-adhesion (see D1, page 1, lines 23-27). The self-cleaning effect is provided by titanium dioxide, which degrades, via the photocatalytic activity thereof, organic or bio-organic molecules (see D1, page 1, lines 5-12). One of the solutions proposed is to prepare dispersions of titanium dioxide particles with a liquid phase including at least one cross-linking catalyst and at least one polyorganosiloxane (see D1, page 2, lines 9-18). The titanium dioxide used has a particle size not greater than 100 nm, particularly in the range of 10 to 50 nm, and the crystal phase is, preferably, in the form of anatase (see D1, page 5, lines 1-8). Preferably, the particles of the dispersion have a BET specific surface area of at least $70~\text{m}^2/\text{g}$ (see D1, page 9, lines 21-22). The dry extract of the titanium dioxide particles is at least 0.5% by weight of the dispersion (see D1, page 10, lines 9-10). The titanium dioxide particles are generally in a proportion of 5% to 90% by weight of the particle/polyorganosiloxane mixture, giving a minimum of 0.05% of polyorganosiloxane in the dispersion (with 0.5% TiO_2 in the dispersion and a particle to polyorganosiloxane ratio of 9:1) (see D1, page 10, lines 1-10). The solvent in the liquid phase of the dispersion according to the invention can be aqueous or organic. In general, it is an organic solvent such as, e.g., octamethylcyclotetrasiloxane, white spirit, $C_1\text{--}C_8$ alcohols and aliphatic or aromatic hydrocarbons (see D1, page 4, lines 25-31).

There is no mention of the pH in D1, but even in the

			•
			ŭ

present application, there is nothing to show that the pH is an essential parameter in the activity of the dispersion. A non-essential feature cannot be the basis of an inventive step.

The same argument applies to the boiling point of the alcohols used as solvents in the dispersions.

Even if there is no mention, in Document D1, of the bonds between the polymers and the titanium dioxide particles, it is clear that these are electrostatic bonds. Such bonds generally exist in polymers, except when there are deliberately removed.

The subject matter of Claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 31 and 33 of the present application is therefore not inventive in view of Document D1.

The problem addressed by Document D2 is that of 3.4 preparing a detergent composition capable of eliminating micro-organisms without chemical agents (see D2, page 1, lines 25-26). The solution proposed is a composition containing titanium dioxide in the form of elementary particles with a size of less than 100 nm, particularly in the range of 20 to 60 nm, and with a specific surface area greater than 150 m^2/g , particularly in the range of 200 to 300 m^2/g (see D2, page 1, lines 6-8 and 31-36). Said elementary titanium dioxide particles are preferably in the form of anatase (see D2, page 2, lines 12-13). In the detergent composition, the percentage of titanium dioxide, expressed as a dry extract, may be of at least about 0.1%, preferably 0.1 to 5% (see D2, page 10, lines 4-8). When the detergent

		į

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

composition is intended for cleaning hard surfaces, it includes 10-30% of an organic solvent such as isopropanol, methanol, ethanol or acetone (see D2, page 10, lines 21-23). Said compositions also include 44-89% of water (see D2, page 10, lines 25-34).

The subject matter of Claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 31 and 33 of the present application is therefore not inventive in view of document D2.

3.5 The subject matter of Claims 14-17, 27-30 and 32 only relates to preferred aspects and does not solve the problem addressed by the present application. A non-essential feature cannot be the basis for an inventive step.

		•
		-

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/FR 00/00371

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

- 1. Products that are trademarks should be designated as such (see page 5, lines 1, 2, 4, 34, 35, 37; page 6, line 27).
- 2. Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not outline the relevant prior art set forth in document D1 and does not cite this document.

		•

International application No. PCT/FR 00/00371

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

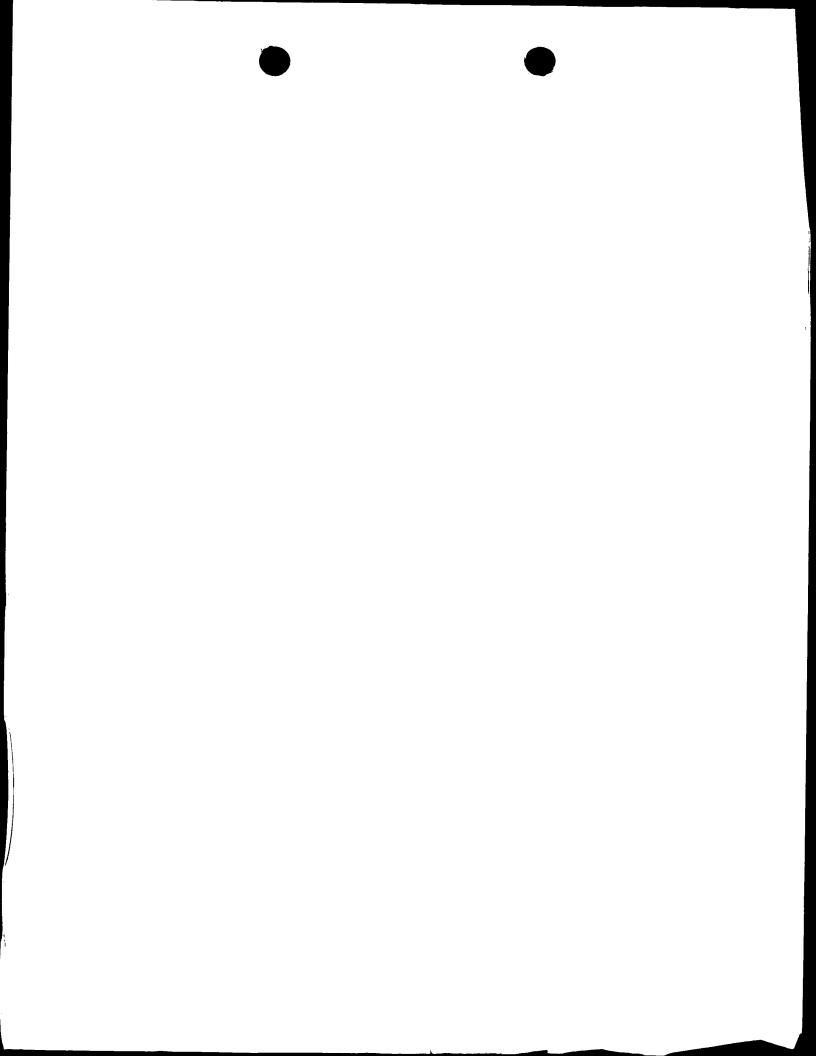
- 1. Example 6 does not fall within the delimitation of Claim 1; for this reason, the delimitation of Claim 1 are obscure. The pH of the dispersions is 6.5 and the isoelectric point of the titanium dioxide (anatase) is 5.5 6 (see the application, page 2, line 19). The difference between the pH and the isoelectric point is therefore less than one unit, or, at most, exactly one unit (PCT Article 6).
- 2. Claims 1 and 31 are unclear, as the description states that titanium dioxide has photo-oxidating properties leading to a disinfection effect. This effect only exists under UV light, but according to Claim 1, any type of light can be used. The alternatives specified in the claim do not all solve the problem (PCT Article 6).

.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou	POUR SUITE	voir la notification de transr	mission du rapport de recherche internationale et, le cas échéant, le point 5 ci-après
du mandataire R 99013	A DONNER	HOTHURING FOTHOMIZZU) E	in it are contain, to point of aprice
Demande internationale n°	Date du dépôt inte	ernational <i>(jour/mois/année)</i>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année)
PCT/FR 00/00371	15/	/02/2000	17/02/1999
Déposant			•
RHODIA CHIMIE et al.			
Le présent rapport de recherche internation déposant conformément à l'article 18. Une	onale, établi par l'ad e copie en est trans	ministration chargée de la re mise au Bureau internationa	echerche internationale, est transmis au ıl.
Ce rapport de recherche internationale co	mprend3	feuilles.	
			de la technique qui y est cité.
Base du rapport			
	recherche internation posée, sauf indicat	onale a été effectuée sur la b ion contraire donnée sous le	pase de la demande internationale dans la e même point.
la recherche international	le a été effectuée su	ur la base d'une traduction d	le la demande internationale remise à l'administration
la recherche internationale a été	effectuée sur la bas	se du listage des sequences	uées dans la demande internationale (le cas échéant) :
contenu dans la demand		us forme écrite. us forme déchiffrable par ord	dinateur.
déposée avec la demand			
1		forme déchiffrable par ordin	nateur.
	uelle le listage des s	séquences présenté par écri	it et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la
La déclaration, selon laq du listage des séquences	uelle les information	ns enregistrées sous forme d	déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles
2. Il a été estimé que certe	alnes revendicatio	ns ne pouvalent pas faire l	l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
3. Il y a absence d'unité d			
4. En ce qui concerne le titre,			
le texte est approuvé tel			
X Le texte a été établi par	l'administration et a	la teneur suivante:	DE TITAME DOUD LE METTOVACE ET
UTILISATION DE DISPEF LA DISINFECTION DES	SIONS FILOM SURFACES, D	GENES DE DYUXIDE ISPERSIONS FILMO	DE TITANE POUR LE NETTOYAGE ET GENES DE DIOXYDE DE TITANE
5. En ce qui concerne l'abrégé,			
le texte est approuvé tel	qu'il a été remis pa	r le déposant	and for each blanch and an analysis of
le teste (reproduit dans	ons à l'administratio	abli par l'administration confo n dans un délai d'un mois à	ormément à la règle 38.2b). Le déposant peut compter de la date d'expédition du présent rapport
6. La figure des dessins à publier ave		ure n°	
suggérée par le déposai			Aucune des figures n'est à publier.
parce que le déposant n			·
parce que cette figure c	aractérise mieux l'in	vention.	



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE



Demande Internationale No /FR 00/00371

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C11D3/00 C11D7/20

C11D3/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

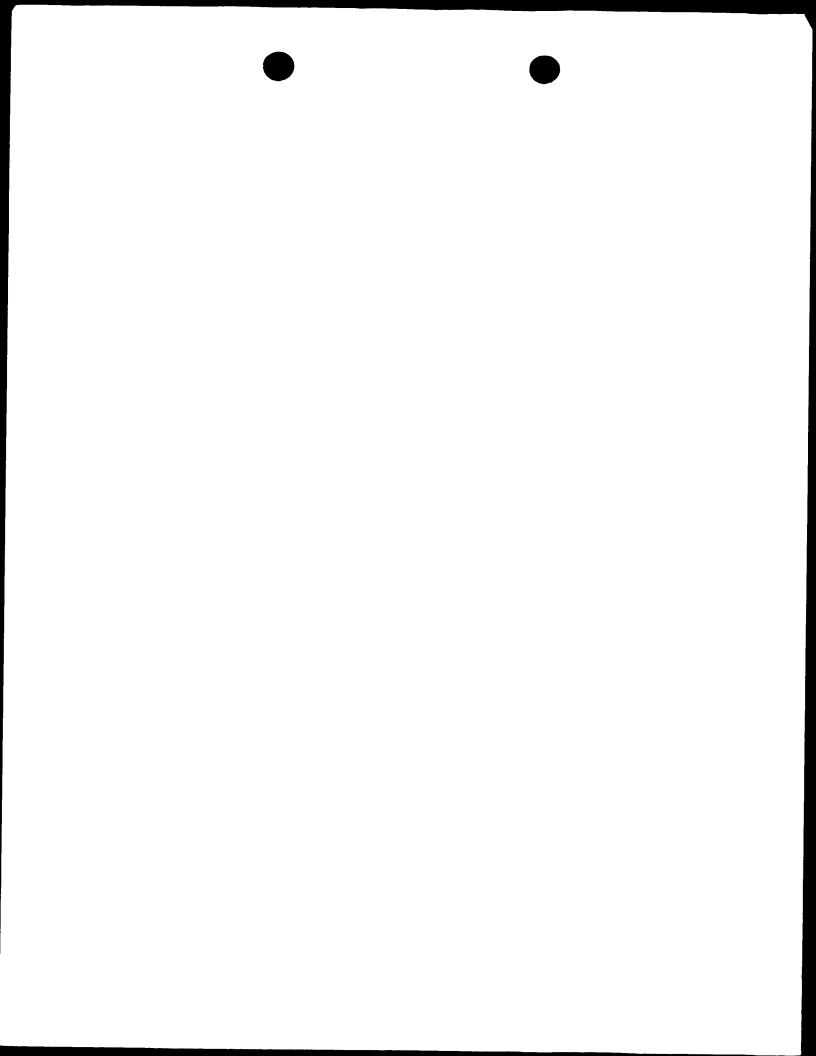
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C110

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 766 494 A (RHONE POULENC CHIMIE) 29 janvier 1999 (1999-01-29)	1-12, 18-25, 31,33
	<pre>page 1, ligne 10 - ligne 12 page 2, ligne 9 - ligne 11 page 8, ligne 29 - ligne 30 page 9, ligne 21 - ligne 22 revendications 1,9; exemples 5,6</pre>	
Y	FR 2 729 673 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 juillet 1996 (1996-07-26) cité dans la demande page 1, ligne 25 - ligne 29 page 2, ligne 12 - ligne 13 revendication 1; exemples	1-12, 18-25, 31,33
	-/	

Yoir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier &" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
23 mai 2000	19/06/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Loiselet-Taisne, S

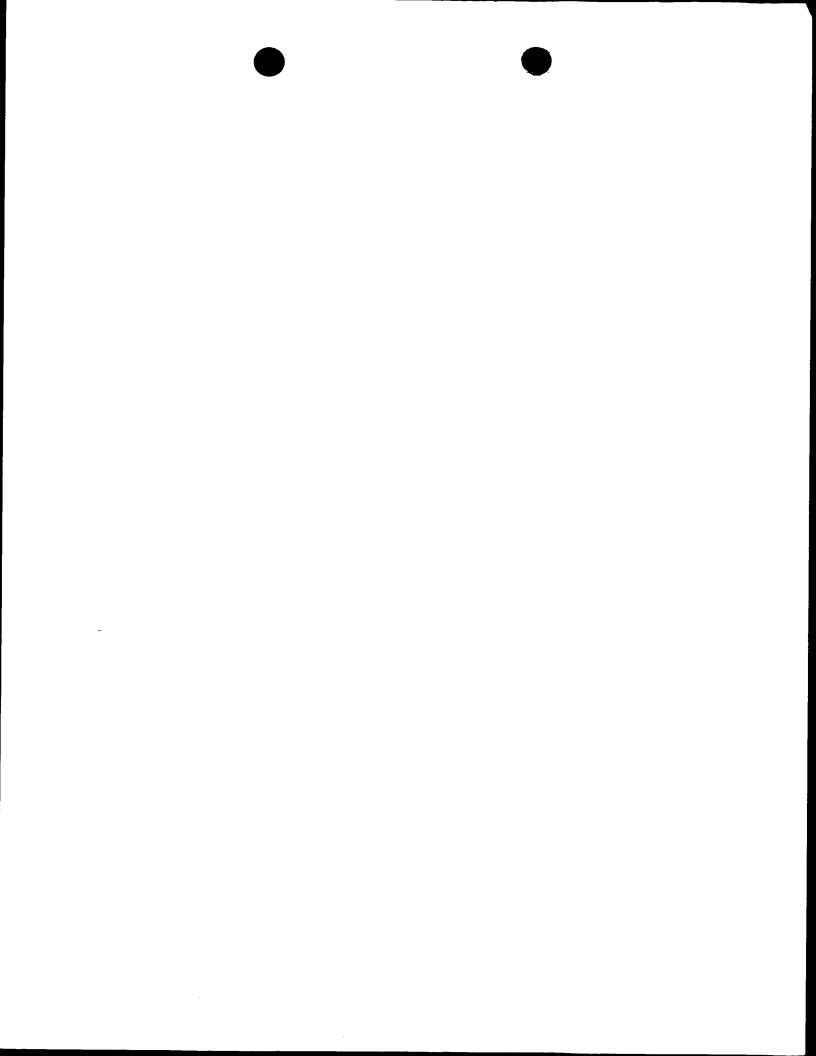


RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE



FR 00/00371

atégorie °	identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
		1 10
1	EP 0 857 770 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 12 août 1998 (1998-08-12)	1-12, 18-25, 31,33
	page 3, ligne 25 page 5, ligne 10 - ligne 16 page 9, ligne 53 - ligne 56 page 10, ligne 48 - ligne 50 page 11 ligne 22 - ligne 24	
	page 11, ligne 22 - ligne 24 page 12, ligne 4 - ligne 10 exemples 1-20; tableaux 1,3	
4	CA 2 260 803 A (TOTO LTD) 29 janvier 1998 (1998-01-29)	1-7,10, 11, 18-23, 31-33
	page 7, ligne 17 - ligne 23 page 12, ligne 33 -page 13, ligne 6 page 23, ligne 25 - ligne 32 page 27, ligne 11 - ligne 28 page 30, ligne 30 -page 31, ligne 9	
	revendications 1,19-23,26	



RAPPORT DE RECHE E INTERNATIONALE Renseignements relatifs aux membres de families de brevets

CA 2260803

Α

29-01-1998

Der fe Internationale No PCT/FR 00/00371

10-02-1998

29-09-1999

06-05-1999

29-01-1998

31-03-1998

Document brevet cité au rapport de recherch		Date de publication	Membre famille de		Date de publication	
FR 2766494	Α	29-01-1999	EP 0 WO 9	352998 A 998534 A 905231 A 000282 A	16-02-1999 10-05-2000 04-02-1999 17-03-2000	
FR 2729673	Α	26-07-1996		543796 A 623051 A	14-08-1996 01-08-1996	
EP 0857770	Α	12-08-1998		279886 A 048910 A	20-10-1998 11-04 - 2000	

ΑU

CN

ΕP

WO

JP

3461397 A

1230207 A

0913447 A

9803607 A

10081840 A

)

ional Application No PCT/FR 00/00371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D3/00 C11D7/20

C11D3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

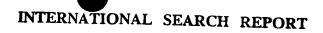
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 766 494 A (RHONE POULENC CHIMIE) 29 January 1999 (1999-01-29)	1-12, 18-25, 31,33
	page 1, line 10 - line 12 page 2, line 9 - line 11 page 8, line 29 - line 30	
	page 9, line 21 - line 22 claims 1,9; examples 5,6	
Y	FR 2 729 673 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 July 1996 (1996-07-26) cited in the application page 1, line 25 - line 29 page 2, line 12 - line 13 claim 1; examples	1-12, 18-25, 31,33
	-/	

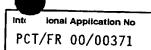
A Talling accompany are licited in the Control of Service Control of S	<u> </u>
° Special categories of cited documents :	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or	involve an inventive step when the document is taken alone
which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 May 2000	19/06/2000
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31 –70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31 –70) 340–3016	Loiselet-Taisne, S

1

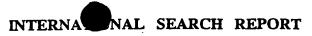
Y Further documents are listed in the continuation of box C.

Y Patent family members are listed in annex.





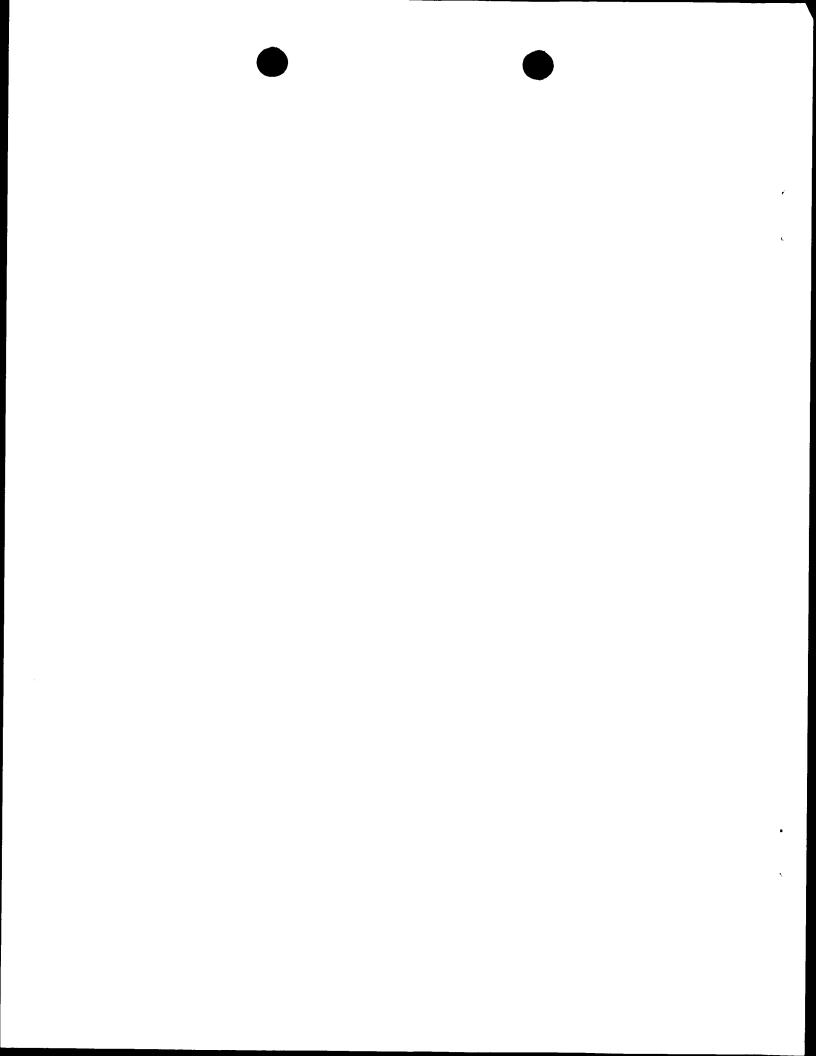
Category °	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
aredoth .	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 857 770 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 12 August 1998 (1998-08-12) page 3, line 25 page 5, line 10 - line 16 page 9, line 53 - line 56 page 10, line 48 - line 50 page 11, line 22 - line 24 page 12, line 4 - line 10 examples 1-20; tables 1,3	1-12, 18-25, 31,33
4	CA 2 260 803 A (TOTO LTD) 29 January 1998 (1998-01-29) page 7, line 17 - line 23 page 12, line 33 -page 13, line 6 page 23, line 25 - line 32 page 27, line 11 - line 28 page 30, line 30 -page 31, line 9	1-7,10, 11, 18-23, 31-33
	claims 1,19-23,26	



Int tional Application No PCT/FR 00/00371

Information on patent family members

Patent document cited in search report	t	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2766494	A	29-01-1999	AU EP WO NO	9352998 A 0998534 A 9905231 A 20000282 A	16-02-1999 10-05-2000 04-02-1999 17-03-2000
FR 2729673	A	26-07-1996	AU WO	4543796 A 9623051 A	14-08-1996 01 - 08-1996
EP 0857770	Α	12-08-1998	JP US	10279886 A 6048910 A	20-10-1998 11-04-2000
CA 2260803	Α	29-01-1998	AU CN EP WO JP	3461397 A 1230207 A 0913447 A 9803607 A 10081840 A	10-02-1998 29-09-1999 06-05-1999 29-01-1998 31-03-1998





DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

A1

(51) Classification internationale des brevets 7:

C11D 3/00, 7/20, 3/12

(11) Numéro de publication internationale:

WO 00/49119

(43) Date de publication internationale:

24 août 2000 (24.08.00)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00371

(22) Date de dépôt international:

15 février 2000 (15.02.00)

(30) Données relatives à la priorité:

99/01938

17 février 1999 (17.02.99)

FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Coubevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

- (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AUBAY, Eric [FR/FR]; 14, avenue Galliéni, F-92400 Courbevoie (FR). CHOPIN, Thierry [RR/FR]; 6, rue Diderot, F-95320 Saint-Leu-la-Forêt (FR). GEFFROY, Cédric [FR/FR]; 18, rue Chaptal, F-75009 Paris (FR). GUILLOU, Véronique [FR/FR]; 2, Chemin du Pont aux Anes, F-92160 Antony (FR). LEHAUT, Corinne [FR/FR]; 6, rue Pelée, F-75011 Paris (FR).
- (74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

- (54) Title: USE OF FILM-FORMING TITANIUM DIOXIDE DISPERSIONS FOR CLEANING AND DISINFECTING SURFACES, FILM-FORMING TITANIUM DIOXIDE DISPERSIONS
- (54) Titre: UTILISATION DE DISPERSIONS FILMOGENES DE DIOXYDE DE TITANE POUR LE NETTOYAGE ET LA DESINFECTION DES SURFACES, DISPERSIONS FILMOGENES DE DIOXYDE DE TITANE

(57) Abstract

The invention concerns the use of a film-forming titanium dioxide dispersion for cleaning and disinfecting surfaces exposed to light, by depositing a film of titanium dioxide nanoparticles on said surfaces, the continuous phase of said dispersion comprising water and/or at least an alcohol with boiling point at less than 120 °C, said dispersion having, when it comprises water, a pH different by at least 1 unit of the value of the titanium dioxide isoelectric pH in said dispersion. The invention also concerns a film-forming titanium dioxide dispersion further comprises a film-forming polymer. The invention further concerns a method for cleaning and disinfecting surfaces exposed to light which consists in depositing and then drying on said surfaces a titanium oxide film-forming dispersion.

(57) Abrégé

Utilisation d'une dispersion filmogène de dioxyde de titane, pour le nettoyage et la désinfection de surfaces exposées à la lumière, par dépôt d'un film de nanoparticules de dioxyde de titane sur lesdites surfaces, la phase continue de ladite dispersion comprenant de l'eau et/ou au moins un alcool de point d'ébullition inférieur à 120 °C, ladite dispersion présentant, lorsqu'elle comprend de l'eau, un pH différent d'au moins 1 unité de la valeur du point isoélectrique du dioxyde de titane dans ladite dispersion. Dispersion filmogène de dioxyde de titane comprenant en outre un polymère filmogène. Procédé de nettoyage et de désinfection des surfaces exposées à la lumière, par dépôt puis séchage sur lesdites surfaces d'une dispersion filmogène de dioxyde de titane.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL AM AT AU AZ BA BB BE BF BG BJ BR BY CA CF CG CH CI CM CN CU CZ DE DK EE	Albanie Arménie Autriche Australie Azerbaïdjan Bosnie-Herzégovine Barbade Belgique Burkina Faso Bulgarie Bénin Brésil Bélarus Canada République centrafricaine Congo Suisse Côte d'Ivoire Cameroun Chine Cuba République tchèque Allemagne Danemark Estonie	ES FI FR GA GB GE GN GR HU IE IL IS IT JP KE KG KP KR LC LI LK LR	Espagne Finlande France Gabon Royaume-Uni Géorgie Ghana Guinée Grèce Hongrie Irlande Israël Islande Italie Japon Kenya Kirghizistan République populaire démocratique de Corée République de Corée Kazakstan Sainte-Lucie Liechtenstein Sri Lanka Libéria	LS LT LU LV MC MD MG MK ML MN MR MW MX NE NL NO NZ PL PT RO RU SD SE SG	Lesotho Lituanie Luxembourg Lettonie Monaco République de Moldova Madagascar Ex-République yougoslave de Macédoine Mali Mongolie Mauritanie Malawi Mexique Niger Pays-Bas Norvège Nouvelle-Zélande Pologne Portugal Roumanie Fédération de Russie Soudan Suède Singapour	SI SK SN SZ TD TG TJ TM TR TT UA UG US VN YU ZW	Slovénie Slovaquie Sénégal Swaziland Tchad Togo Tadjikistan Turkménistan Turquie Trinité-et-Tobago Ukraine Ouganda Etats-Unis d'Amérique Ouzbékistan Viet Nam Yougoslavie Zimbabwe
--	---	--	---	---	--	--	--

WO 00/49119 PCT/FR00/00371

UTILISATION DE DISPERSIONS FILMOGENES DE DIOXYDE DE TITANE POUR LE NETTOYAGE ET LA DESINFECTION DES SURFACES, DISPERSIONS FILMOGENES DE DIOXYDE DE TITANE

La présente invention a pour objet l'utilisation d'une dispersion filmogène de nanoparticules de dioxyde de titane pour le nettoyage et/ou la désinfection de surfaces exposées à la lumière. L'invention a également pour objet un procédé de nettoyage et/ou désinfection des surfaces exposées à la lumière par dépôt d'un film de nanoparticules de dioxyde de titane sur lesdites surfaces, ainsi que des dispersions de nanoparticules de dioxyde de titane dont la filmogénéité est améliorée par la présence d'un polymère filmogène.

L'utilisation de nanoparticules de dioxyde de titane comme agent bactéricide et photo oxydant dans les compositions détergentes pour le lavage du linge ou des surfaces a été décrite par la Demanderesse dans sa demande de brevet français n° 95 00821 du 25 janvier 1996.

La Demanderesse a constaté que les dispersions de nanoparticules de dioxyde de titane sont filmogènes.

Le but de la présente invention est d'utiliser les propriétés photo oxydantes des nanoparticules de dioxyde de titane, ainsi que leur caractère filmogène pour nettoyer et/ou désinfecter les surfaces sur lesdites surfaces, d'un film non permanent de dioxyde de titane susceptible de générer à la lumière des radicaux libres désinfectants des surfaces et oxydants des salissures.

La création de ce film permet :

5

10

15

20

25

30

35

- de nettoyer (enlever les salissures)
- de maîtriser, voire supprimer la prolifération bactérienne entre deux opérations de désinfections par les moyens classiques ;
- de réduire la fréquence de nettoyage ou de désinfection et/ou la quantité de produits nettoyants ou désinfectants utilisés couramment.

Le film formé est ensuite progressivement éliminé par les étapes de nettoyage suivantes. Les domaines d'application visés peuvent être très variés, comme le nettoyage ou la désinfection des surfaces dures rencontrées dans l'industrie alimentaire, les cuisines, salles de bain, sanitaires, hôpitaux, vitres, façades ..., de même que la dégradation et/ou l'élimination d'hydrocarbures lourds déposés sur des surfaces notamment suite à une pollution accidentelle (par exemple plages, rochers, équipements, plantes ...).

Un premier objet de l'invention consiste en l'utilisation d'une dispersion de dioxyde de titane, pour le nettoyage et/ou la désinfection de surfaces exposées à la lumière, par dépôt d'un film de dioxyde de titane sur lesdites surfaces, ledit dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm, de

10

15

20

25

30

préférence inférieure à 70 nm, et de surface spécifique supérieure à 150 m²/g, de préférence supérieure à 200 m²/g, la phase continue de ladite dispersion comprenant de l'eau et/ou au moins un alcool de point d'ébullition inférieur à 120°C, de préférence inférieur ou égal à 100°C, ladite dispersion présentant, lorsqu'elle comprend de l'eau, un pH différent d'au moins 1 unité, de préférence d'au moins 2 unités, de la valeur du point isoélectrique du dioxyde de titane dans ladite dispersion.

Le pH de la dispersion comprenant de l'eau est bien entendu le pH de la phase continue.

Le dioxyde de titane mis en oeuvre se présente tout particulièrement sous forme de particules élémentaires de taille de l'ordre de 20 à 60 nm et de surface spécifique de l'ordre de 200 à 300 m²/g.

La surface spécifique donnée est une surface BET. On entend par surface BET, la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the american Society", 60, 309 (1938).

La taille des particules élémentaires de dioxyde de titane selon l'invention est mesurée par microscopie électronique par transmission (MET).

La nature des particules élémentaires de dioxyde de titane est préférentiellement l'anatase (point isoélectrique entre 5,5 et 6 pour l'anatase pur).

Au sein de ladite dispersion, lesdites particules élémentaires peuvent être présentes aussi bien sous forme d'agrégats que de particules élémentaires.

Pour une bonne réalisation de l'invention ladite dispersion peut comprendre de l'ordre de 0,01 à 15% de son poids, de préférence de l'ordre de 0,1 à 10% de son poids de dioxyde de titane.

Parmi les alcools pouvant constituer ou être présents dans la phase continue, on peut citer en particulier les monoalcools aliphatiques de point d'ébullition inférieur à 100°C tels que l'éthanol, l'isopropanol ...

Lorsque la phase continue est constituée d'un mélange eau/alcool(s) de point d'ébullition inférieur à 120°C, le rapport entre l'eau et le ou les alcools peut être quelconque.

Un alcool de point d'ébullition supérieur (notamment un diol tels que l'éthylène glycol) peut toutefois être présent dans la phase continue, mais celui-ci ne peut représenter plus de 10% du poids de ladite phase.

D'une manière préférentielle, la phase continue comprend de l'eau, de préférence de 50 à 100%, de préférence de 70 à 99,9 % de son poids d'eau.

Lorsque la phase continue comprend de l'eau, les valeurs de pH favorables à une bonne réalisation de l'invention, peuvent aller de 0 à 14, de préférence de 2 à 14 et sont

WO 00/49119 PCT/FR00/00371

fonction des autres additifs éventuellement présents dans la dispersion et susceptibles de modifier le point isoélectrique du dioxyde de titane.

Lorsqu'aucun additif susceptible de modifier le point isoélectrique du dioxyde de titane n'est présent, les valeurs de pH favorables à une bonne réalisation de l'invention se situent en dessous de 4 ou au delà de 8 ; d'une manière préférentielle le pH de la dispersion peut aller de 0 à 3 environ ou de 9 à 14 environ.

Si nécessaire des régulateurs de pH peuvent être présents ; on peut mentionner des acides minéraux ou organiques comme les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, phosphoriques, citrique, glutarique, adipique, succinique ..., des bases comme l'ammoniaque, les hydroxydes de métaux alcalins, le carbonate de sodium, la triéthanolamine ...

Ladite dispersion peut en outre contenir d'autres additifs solubles ou dispersables dans la phase continue, additifs pouvant favoriser sa stabilité, sa mouillabilité, augmenter son caractère filmogène, son caractère biocide ou apporter d'autres propriétés supplémentaires.

Comme exemples d'additifs, on peut citer :

5

10

15

20

25

30

- des agents tensioactifs non-ioniques favorisant la mouillabilité, du type alkylphénols en C₆-C₁₂ polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés ...,
- des agents tensioactifs anioniques ou amphotères comme dispersants, agents du type savons de métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en C₈-C₂₄), sulfonates alcalins (alkylbenzène sulfonates en C₈-C₁₃, alkylsulfonates en C₁₂-C₁₆), alcools gras en C₆-C₁₆ oxyéthylénés et sulfatés, alkylphénols en C₈-C₁₃ oxyéthylénés et sulfatés, les sulfosuccinates alcalins (alkylsulfosuccinates en C₁₂-C₁₆)..., bétaïnes ...
- des biocides ou bactériostatiques susceptibles d'améliorer le caractère biocide des dispersions notamment en cas de luminosité insuffisante, comme les agents tensioactifs cationiques (halogénures d'alkyldiméthylammonium ...), les biocides halogénures d'ammonium quaternaire ou de phosphonium, les biocides amphotères dérivés des glycines, les biocides phénoliques, les biocides dérivés de la chlorhexidine, les hypochlorites, les biocides ou polymères filmogènes polyammonium quaternaire ...
- des agents antisalissure filmogènes comme les polyesters téréphtaliques éventuellement sulfonés...
- d'autres homopolymères ou copolymères filmogènes comme ceux dérivés de monomères à insaturation éthylénique, notamment des homopolymères ou copolymères cationiques ou amphotères dérivés de monomères cationiques à insaturation éthylénique des polymères filmogènes polyoxyalkylène porteurs de fonctions anioniques

- des polymères filmogènes apportant brillance et oléophobie comme les organopolysiloxanes polyalkoxylés ...
- les parfums

15

25

30

35

- les colorants ...

5 Ces différents additifs peuvent être présents à raison de 0 à 15% en poids de ladite dispersion.

Un mode particulier de réalisation de l'invention consiste à améliorer le caractère filmogène des nanoparticules de dioxyde de titane par la présence au sein de la dispersion d'au moins un polymère organique ou organosiloxane à caractère filmogène pouvant en outre apporter une ou plusieurs propriété(s) supplémentaire(s) à ladite dispersion.

La quantité de polymère pouvant être présente peut représenter de l'ordre de 0,005 à 15%, de préférence de l'ordre de 0,01 à 10% du poids de ladite dispersion.

Parmi les polymères filmogènes organiques ou organosiloxanes pouvant être mis en oeuvre, on peut citer tout particulièrement :

- des polyesters téréphtaliques présentant en outre des propriétés anti-salissure, tels que . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;
- 20 . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol (US-A-4 968 451)
 - . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896)
 - les polyesters-polyuréthanes obtenus par réaction d'un polyester obtenu à partir d'acide adipique et/ou d'acide téréphtalique et/ou d'acide sulfoisophtalique et d'un diol, sur un prépolymère à groupements isocyanates terminaux obtenus à partir d'un polyoxyéthylène glycol et d'un diisocyanate (FR-A-2 334 698)
 - . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)
 - . les copolymères polyesters dérivés de diméthyltéréphtalate, d'acide isophtalique, de sulfoisophtalate de diméthyl et d'éthylène glycol (EP-A-540374)
 - des polymères cationiques présentant en outre des propriétés bactériostatiques, tels que

10

20

25

30

35

. les ionènes ammonium quaternaires décrits dans US-A-4,157,388 (MIRAPOL A-15 ou POLYQUATERNIUM-2 de Rhodia)

les polymères cationiques dérivés de l'épichlorhydrine et de la diméthylamine et ceux dérivés de l'épichlorhydrine et de l'imidazole, comme les GLOKILL PQ et ELC de Rhodia

- des homopolymères ou copolymères filmogènes cationiques ou amphotères dérivés des monomères cationiques à insaturation éthylénique (dont une description plus détaillée est donnée ci-dessous)
- des polymères filmogènes polyoxyalkylène porteurs de fonctions anioniques, comme les copolymères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et d'acrylate et/ou méthacrylate de polyéthylène glycol, dont le motif polyoxyéthylène présente une masse de l'ordre de 500 à 10000
 - des polydiméthylsiloxanes polyalkoxylés apportant brillance et oléophobie, comme le SILICONE COPOLYOL 10646 de Rhodia
- d'autres polymères filmogènes dérivés de monomères éthyléniquement insaturés polymérisables par voie radicalaire, tels que acide (meth)acrylique, (méth)acrylates d'alkyle en C1-C4, styrène, butadiène ...

Un mode tout particulièrement intéressant de réalisation de l'invention consiste en l'utilisation de dispersions de dioxyde de titane comprenant en outre un polymère organique filmogène, de préférence hydrophile, susceptible d'interagir avec la surface des particules de dioxyde de titane, de préférence par liaison électrostatique.

Lesdites dispersions sont de préférence aqueuses et présentent un pH de l'ordre de 4 à 9.

Elles peuvent contenir de l'ordre de 0,005 à 10%, de préférence de 0,01 à 5%, tout particulièrement de 0,01 à 2% en poids de polymère organique filmogène.

Parmi les polymères filmogènes pouvant être présents, on peut citer :

- * les copolyesters ou oligoesters téréphtaliques sulfonés déjà mentionnés ci-dessus
- * des polymères filmogènes polyoxyalkylène porteurs de fonctions anioniques, comme les copolymères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et d'acrylate et/ou méthacrylate de polyéthylène glycol, dont le motif polyoxyéthylène présente une masse de l'ordre de 500 à 10000
- * des polymères cationiques filmogènes présentant en outre des propriétés bactériostatiques, tels que
- . les ionènes ammonium quaternaires décrits dans US-A-4,157,388 (MIRAPOL A-15 ou POLYQUATERNIUM-2 de Rhodia)
- . les polymères cationiques dérivés de l'épichlorhydrine et de la diméthylamine et ceux dérivés de l'épichlorhydrine et de l'imidazole, comme les GLOKILL PQ et ELC de Rhodia

10

20

25

30

* des homopolymères ou copolymères filmogènes cationiques ou amphotères dérivés des monomères cationiques à insaturation éthylénique.

A titre d'exemple d'homopolymères ou copolymères filmogènes cationiques dérivés des monomères cationiques à insaturation éthylénique, on peut citer ceux dérivés d'au moins un des monomères cationiques suivants

- les monomères aminoacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylaminopropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de triméthylaminoéthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminobutylacrylamide ou méthacrylamide. le méthylsulfate de triméthylaminopropylméthacrylamide (MES). le chlorure de (3méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium:
- 15 * * le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium ;
 - * les monomères N,N-dialkyldiallylamines comme le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC) ;
 - * les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide,N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)triméthylammonium (DIQUAT) ... ;

éventuellement en mélange avec au moins un monomère non-ionique tel que l'acrylamide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, le diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), le diméthylaminopropylméthacrylamide, l'alcool vinylique, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, les acrylates ou méthacrylates de polyoxyalkylèneglycols ...

On peut citer tout particulièrement les homopolymères de DIQUAT, comme le MIRAPOL CLASTA de Rhodia, les homopolymères de DADMAC, comme le MIRAPOL 100 de Rhodia.

A titre d'exemple de copolymères filmogènes amphotères dérivés des monomères cationiques à insaturation éthylénique, on peut citer ceux dérivés d'au moins un des monomères cationiques ci-dessus mentionnés et d'au moins un monomère anionique comme

- * les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, fumarique, maléique, itaconique, N-méthacroyl alanine, N-acryloyl-hydroxy-glycine ... ou leurs sels hydrosolubles ;
- * les monomères éthyléniquement insaturés hydrosolubles sulfonés ou phosphonés, tels que l'acrylate de sulfopropyle ou ses sels hydrosolubles, les styrène sulfonates hydrosolubles, l'acide vinylsulfonique et ses sels hydrosolubles ou l'acide vinylphosphonique et ses sels hydrosolubles ...;

15

20

25

30

35

éventuellement en mélange avec au moins un monomère non-ionique tel que l'acrylamide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, le diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), le diméthylaminopropylméthacrylamide, l'alcool vinylique, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, les acrylates ou méthacrylates de polyoxyalkylèneglycols ...

On peut citer tout particulièrement les copolymères ou terpolymères

- * MAPTAC/acide acrylique ou méthacrylique ; DIQUAT/acide acrylique ou méthacrylique ; DADMAC/acide acrylique ou méthacrylique ;
- * MES/acide acrylique ou méthacrylique/DMAEMA;
- 10 * MAPTAC/acide acrylique/acrylamide ; MAPTAC/anhydride maléique/acrylamide ; MAPTAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;
 - * DADMAC/acide acrylique/acrylamide ; DADMAC/anhydride maléique/acrylamide ; DADMAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;
 - * DIQUAT/acide acrylique/acrylamide ; DIQUAT/anhydride maléique/acrylamide ; DIQUAT/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;

avec un rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges cationiques de 95/5 à 5/95, tout particulièrement 90/10 à 10/90.

Lesdits homopolymères ou copolymères filmogènes cationiques ou amphotères dérivés des monomères cationiques à insaturation éthylénique présentent de préférence une masse moléculaire inférieure à 100 000 (masse moléculaire en poids, exprimée en g/mol, pouvant être déterminée par chromatographie de perméation de gel aqueux (GPC) ou mesure de la viscosité da,s une solution 1N de NaNO₃.

Un deuxième objet de l'invention consiste en une dispersion filmogène comprenant - de l'ordre de 0,01 à 15% de son poids, de préférence de l'ordre de 0,1 à 10% de son poids de dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 70 nm, et de surface spécifique supérieure à 150 m²/g, de préférence supérieure à 200 m²/g,

- et de l'ordre de 0,005 à 15% de son poids, de préférence de l'ordre de 0,01 à 10% de son poids d'au moins un polymère filmogène organique ou organosiloxane polyalkoxylé, la phase continue de ladite dispersion comprenant de l'eau et/ou au moins un alcool de point d'ébullition inférieur à 120°C, de préférence inférieur ou égal à 100°C et présentant, lorsqu'elle comprend de l'eau, un pH différent d'au moins 1 unité, de préférence d'au moins 2 unités, de la valeur du point isoélectrique du dioxyde de titane dans ladite dispersion.

Des caractéristiques préférentielles ou plus particulières quant à la nature du dioxyde de titane, de la phase continue, des régulateurs de pH, des autres additifs éventuellement présents et des quantités respectives des différents composants ont déjà été mentionnées ci-dessus.

10

20

25

30

35

Des exemples de polymères filmogènes organiques ou organosiloxanes alkoxylés pouvant être mis en œuvre pour améliorer le caractère filmogène des nanoparticules de titane ont déjà été mentionnés ci-dessus.

PCT/FR00/00371

Ladite dispersion peut être obtenue par mélange de ses différents composants à température ambiante.

Une dispersion filmogène tout particulièrement intéressante comprend

- de l'ordre de 0,01 à 15% de son poids, de préférence de l'ordre de 0,1 à 10% de son poids de dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 70 nm, et de surface spécifique supérieure à 150 m²/g, de préférence supérieure à 200 m²/g,
- et de l'ordre de 0,005 à 10% de son poids, de préférence de l'ordre de 0,01 à 5%, tout particulièrement de 0,01 à 2% de son poids d'au moins un polymère filmogène organique, de préférence hydrophile, susceptible d'interagir avec la surface des particules de dioxyde de titane, de préférence par liaison électrostatique,
- la phase continue de ladite dispersion comprenant de l'eau et/ou au moins un alcool de point d'ébullition inférieur à 120°C, de préférence inférieur ou égal à 100°C et présentant, lorsqu'elle comprend de l'eau, un pH différent d'au moins 1 unité, de préférence d'au moins 2 unités, de la valeur du point isoélectrique du dioxyde de titane dans ladite dispersion.

Elles sont de préférence aqueuses et présentent un pH de l'ordre de 4 à 9.

Des exemples de polymères filmogènes organiques pouvant être mis en œuvre pour interagir avec la surface des particules de dioxyde de titane, de préférence par liaison électrostatique, ont déjà été mentionnés ci-dessus.

Un dernier objet de l'invention consiste en un procédé de nettoyage et/ou désinfection des surfaces exposées à la lumière, par dépot puis séchage sur lesdites surfaces d'une dispersion filmogène de dioxyde de titane, ledit dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 70 nm, et de surface spécifique supérieure à 150 m²/g, de préférence supérieure à 200 m²/g, la phase continue de ladite dispersion comprenant de l'eau et/ou au moins un alcool de point d'ébullition inférieur à 120°C, de préférence inférieur ou égal à 100°C, ladite dispersion présentant, lorsqu'elle comprend de l'eau, un pH différent d'au moins 1 unité, de préférence d'au moins 2 unités, de la valeur du point isoélectrique du dioxyde de titane dans la dispersion.

Des caractéristiques préférentielles ou plus particulières quant à la nature du dioxyde de titane, de la phase continue, des régulateurs de pH, des autres additifs éventuellement présents, notamment des polymères filmogènes, et des quantités respectives des différents composants ont déjà été mentionnées ci-dessus.

La dispersion de nanoparticules de dioxyde de titane peut être déposée sur les surfaces par pulvérisation fine sur la surface à traiter, par application à l'aide d'une éponge, d'une serpillière ou à l'aide d'un matériau cellulosique préimprégné, ou tout autre moyen, de manière à déposer de l'ordre de 0,01 à 10g de dioxyde de titane par m² de surface à traiter, de préférence de l'ordre de 0,05 à 5g de dioxyde de titane par m² de surface à traiter.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

10

5

Exemple 1

On prépare une dispersion de dioxyde de titane (anatase) sous forme de particules élémentaires de 40 nm et de surface spécifique de 250m²/g après séchage à 200°C. dans un mélange eau/alcool, dont la composition est la suivante

15

dispersion à 15% de dioxyde de titane (anatase) dans l'éthylène glycol	3%
REPEL O TEX QCJ (dispersion aqueuse à 15% de copolymère ethylène	13%
téréphtalate/polyoxyéthylène téréphtalate filmogène et antisalissure)	
isopropanol	47,5%
eau désionisée	36,5%

par introduction du copolymère filmogène antisalissure dans la dispersion de dioxyde de titane dans l'éthylène glycol, suivie d'une addition du mélange eau-isopropanol, puis ajustement du pH à 2,5 à l'aide de d'acide chlorhydrique.

20

Exemple 2

On prépare une dispersion de dioxyde de titane (anatase) sous forme de particules élémentaires de 40 nm et de surface spécifique de 250m²/g après séchage à 200°C. dans un mélange eau/alcool, dont la composition est la suivante

dispersion aqueuse colloïdale à 15% de dioxyde de titane	3%
REPEL O TEX QCJ (dispersion aqueuse à 15% de copolymère ethylène	3%
téréphtalate/polyoxyéthylène téréphtalate filmogène et antisalissure)	
isopropanol	47%
eau désionisée	47%

par introduction du copolymère filmogène antisalissure dans la dispersion aqueuse colloïdale de dioxyde de titane, suivie d'une addition du mélange eau-isopropanol, puis ajustement du pH à 2,5.

5

15

Exemple 3

On prépare une dispersion de dioxyde de titane (anatase) sous forme de particules élémentaires de 40 nm et de surface spécifique de 250m²/g après séchage à 200°C.

10 dans un mélange eau/alcool, dont la composition est la suivante

dispersion aqueuse colloïdale à 15% de dioxyde de titane	
REPEL O TEX QCJ (dispersion aqueuse à 15% de copolymère ethylène	8,3%
téréphtalate/polyoxyéthylène téréphtalate filmogène et antisalissure)	
isopropanol	33,3%
eau désionisée	33,4%

par introduction du copolymère filmogène antisalissure dans la dispersion aqueuse colloïdale de dioxyde de titane, suivie d'une addition du mélange eau-isopropanol, puis ajustement du pH à 2,5.

Exemple 4

On prépare une dispersion de dioxyde de titane (anatase) sous forme de particules élémentaires de 40 nm et de surface spécifique de 250m²/g après séchage à 200°C. dans un mélange eau/alcool, dont la composition est la suivante

dispersion aqueuse colloïdale à 15% de dioxyde de titane	
SILICONE COPOLYOL 10646 (polydiméthylsiloxane polyalkoxylé filmogène)	0,5%
isopropanol	47%
eau désionisée	49,5%

par introduction du polymère filmogène (apportant brillance et oléophobie) dans la dispersion aqueuse colloïdale de dioxyde de titane, suivie d'une addition du mélange eau-isopropanol, puis ajustement du pH à 2,5.

Exemple 5

On prépare une dispersion de dioxyde de titane (anatase) sous forme de particules élémentaires de 40 nm et de surface spécifique de 250m²/g après séchage à 200°C.

5 dans un mélange eau/alcool, dont la composition est la suivante

dispersion aqueuse colloïdale à 15% de dioxyde de titane	25%
GLOKILL PQ (solution aqueuse à 50% en poids de polymère cationique filmogène bactériostatique diluée à 15%)	
isopropanol	33,3%
eau désionisée	33,4%

par introduction du polymère filmogène bactériostatique dans la dispersion aqueuse colloïdale de dioxyde de titane, suivie d'une addition du mélange eau-isopropanol, puis ajustement du pH à 2,5.

Exemple 6

10

On prépare une dispersion de dioxyde de titane (anatase) sous forme de particules élémentaires de 40 nm et de surface spécifique de 250m²/g après séchage à 200°C. dans un mélange eau/alcool, dont la composition est la suivante

Référence	Α	В
dispersion aqueuse colloïdale à 15% de dioxyde de titane	3%	3%
GLOKILL PQ (polymère cationique)	0,1%	0 %
isopropanol	5 %	5 %
eau désionisée	91,9 %	92 %

20 Le pH de la dispersion est ensuite ajusté par ajout de soude à pH = 6,5.

En présence de polymère cationique (essai A) la dispersion reste homogène et la mesure de la granulométrie par diffusion laser confirme l'absence d'agrégation de l'oxyde de titane (taille de particules : 40 nm).

Dans le cas de la solution sans polymère cationique, (essai B) une forte précipitation est observée lors de l'ajout de soude.

Les deux solutions A et B neutralisées sont déposées sur un carreau de céramique noir, à l'aide d'un papier adsorbant. La quantité déposée est de l'ordre de 0,5 mg/cm².

Après séchage à l'air libre, la solution A donne une couche de titane invisible à l'œil. Par contre la solution B donne des traces blanches très nettes.

L'observation par microscopie optique confirme que le polymère permet d'obtenir un bon état de dispersion lors du séchage.

5

Une salissure modèle, l'acide stéarique, est ensuite déposée sur chaque carreau de céramique, ayant préalablement été traité par les formules A ou B. La couche d'acide stéarique est d'environ 0,01 mg/m² et elle est obtenue en déposant une solution à 1 % dans l'isopropanol Après séchage, les carreaux sont exposés à la lumière visible pendant 48 Heures.

Après exposition, le carreau de céramique traité par la solution A ne présente quasiment plus de trace d'acide stéarique visible à l'œil.

Le carreau traité par la solution B présente des traces visibles d'acide stéarique.

15

25

10

Exemple 7

On forme sur un carreau de céramique un film correspondant à 3 ou 6 g de dioxyde de titane par m² de surface de carreau, par étalement, à l'aide d'un tire-film, de la dispersion de l'exemple 2 sur ledit carreau.

20 Le film est laissé sécher à l'air ambiant pendant une nuit.

Une suspension de bactéries (Pseudomonas Aeruginosa) est déposée sur toute la surface du carreau.

Le carreau, recouvert par un couvercle non imperméable aux UV (pour éviter une déshydratation trop importante des bactéries), est exposé à la lumière ·UV (365 nm) pendant 6 heures.

Le nombre des colonies est compté et comparé à celui obtenu par dépôt de la même suspension de bactéries sur un carreau non traité.

Les résultats obtenus sont les suivants :

échantillon	dioxyde de titane déposé	nombre de colonies
	(g/m²)	(cfu/ml)
carreau non traité	-	5 x 10 ⁷
carreau traité	3	< 10
carreau traité	6	< 10

10

20

REVENDICATIONS

- 1) Utilisation d'une dispersion de dioxyde de titane, pour le nettoyage et/ou la désinfection de surfaces exposées à la lumière, par dépôt d'un film de dioxyde de titane sur lesdites surfaces, ledit dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 70 nm, et de surface spécifique supérieure à 150 m²/g, de préférence supérieure à 200 m²/g, la phase continue de ladite dispersion comprenant de l'eau et/ou au moins un alcool de point d'ébullition inférieur à 120°C, de préférence inférieur ou égal à 100°C, ladite dispersion présentant, lorsqu'elle comprend de l'eau, un pH différent d'au moins 1 unité, de préférence d'au moins 2 unités, de la valeur du point isoélectrique du dioxyde de titane dans ladite dispersion.
- 2) Utilisation selon la revendication 1), caractérisée en ce que le dioxyde titane se présente sous forme de particules élémentaires de taille de l'ordre de 20 à 60 nm et de surface spécifique de l'ordre de 200 à 300 m²/g.
 - 3) Utilisation selon la revendication 1) ou 2), caractérisée en ce que les particules élémentaires de dioxyde de titane sont de l'anatase.
 - 4) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce que ladite dispersion comprend de l'ordre de 0,01 à 15% de son poids, de préférence de l'ordre de 0,1 à 10% de son poids de dioxyde de titane.
- 5) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisée en ce que les alcools pouvant constituer ou être présents dans la phase continue sont des monoalcools aliphatiques de point d'ébullition inférieur à 100°C.
- 6) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisée en ce que la phase continue comprend de l'eau.
 - 7) Utilisation selon la revendication 6) caractérisée en ce que la phase continue comprend de 50 à 100%, de préférence de 70 à 99,9% d'eau.
- 8) Utilisation selon la revendication 6) ou 7) caractérisée en ce que la dispersion présente un pH de 0 à 14, de préférence de 2 à 14.

WO 00/49119 PCT/FR00/00371

9) Utilisation selon la revendications 8), caractérisée en ce que le pH de la dispersion se situe à une valeur en dessous de 4 ou au delà de 8, de préférence à une valeur de 0 à 3 ou de 9 à 14, lorsque ladite dispersion est exempte d'additif susceptible de modifier le point isoélectrique du dioxyde de titane.

5

10) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 8), caractérisée en ce que ladite dispersion comprend en outre au moins un polymère filmogène organique ou organosiloxane.

10

- 11) Utilisation selon la revendication 10), caractérisée en ce que la quantité de polymère filmogène représente de l'ordre de 0,005 à 15%, de préférence de l'ordre de 0,01 à 10% de ladite dispersion.
- 12) Utilisation selon la revendication 10) ou 11), caractérisée en ce que lesdits 15 polymères filmogènes sont
 - des copolyesters ou des oligoesters téréphtaliques éventuellement sulfonés
 - des polymères polyoxyalkylènes porteurs de fonctions anioniques
 - des polymères cationiques ou amphotères
 - des polydiméthylsiloxanes polyalkoxylés
- 20 - des polymères filmogènes dérivés de monomères éthyléniquement insaturés polymérisables par voie radicalaire.
 - 13) Utilisation selon la revendication 12) caractérisée en ce que ledit polymère est susceptible d'interagir avec la surface des particules de dioxyde de titane par liaison électrostatique.
 - 14) Utilisation selon la revendication 13) caractérisée en ce que ledit polymère filmogène est
 - un copolyester ou oligoester téréphtaliques sulfoné
 - un polymère polyoxyalkylène porteur de fonctions anionique, comme les copolymères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et d'acrylate et/ou méthacrylate de polyéthylène glycol, dont le motif polyoxyéthylène présente une masse de 500 à 10000
 - un polymère cationique présentant en outre des propriétés bactériostatiques, tels que
 - . les ionènes ammonium quaternaires

35

25

- . les polymères cationiques dérivés de l'épichlorhydrine et de la diméthylamine et ceux dérivés de l'épichlorhydrine et de l'imidazole
- un homopolymère ou un copolymère cationique dérivé d'au moins un monomère cationique à insaturation éthylénique, monomère comme

10

15

20

25

30

- * les monomères aminoacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylaminopropylméthacrylate, chlorure ou le bromure de triméthylaminoéthylacrylamide ou méthacrylamide. méthylsulfate le de triméthylaminobutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminopropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium
 - * le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium
- * les monomères N,N-dialkyldiallylamines comme le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC)
- * les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide,N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)triméthylammonium (DIQUAT)
- éventuellement en mélange avec au moins un monomère non-ionique tel que l'acrylamide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, le diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), le diméthylaminopropylméthacrylamide, l'alcool vinylique, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, les acrylates ou méthacrylates de polyoxyalkylèneglycols
- un copolymère amphotère dérivé d'au moins un monomère cationique à insaturation éthylénique, monomère comme ceux mentionnés ci-dessus et d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique, comme
- * les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, fumarique, maléique, itaconique, N-méthacroyl alanine, N-acryloyl-hydroxy-glycine ou leurs sels hydrosolubles
- * les monomères éthyléniquement insaturés hydrosolubles sulfonés ou phosphonés, tels que l'acrylate de sulfopropyle ou ses sels hydrosolubles, les styrène sulfonates hydrosolubles, l'acide vinylsulfonique et ses sels hydrosolubles ou l'acide vinylphosphonique et ses sels hydrosolubles
- éventuellement en mélange avec au moins un monomère non-ionique tel que l'acrylamide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, le diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), le diméthylaminopropylméthacrylamide, l'alcool vinylique, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, les acrylates ou méthacrylates de polyoxyalkylèneglycols.
- 15) Utilisation selon la revendication 14) caractérisée en ce que ledit polymère cationique ou amphotère dérivé d'au moins un monomère cationique à insaturation éthylénique est

PCT/FR00/00371

* un homopolymère de DIQUAT

WO 00/49119

5

10

25

35

- * un homopolymère de DADMAC
- * un copolymère MAPTAC/acide acrylique ou méthacrylique ; DIQUAT/acide acrylique ou méthacrylique ; DADMAC/acide acrylique ou méthacrylique
- * un copolymère MES/acide acrylique ou méthacrylique/DMAEMA
 - * un copolymère MAPTAC/acide acrylique/acrylamide ; MAPTAC/anhydride maléique/acrylamide ; MAPTAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide
 - * un copolymère DADMAC/acide acrylique/acrylamide ; DADMAC/anhydride maléique/acrylamide ; DADMAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide
- * un copolymère DIQUAT/acide acrylique/acrylamide ; DIQUAT/anhydride maléique/acrylamide ; DIQUAT/acide vinyl sulfonique/acrylamide ledit copolymère présentant un rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges cationiques de 95/5 à 5/95, tout particulièrement 90/10 à 10/90.
- 16) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 13) à 15), caractérisée en ce que ladite dispersion comprend de 0,005 à 10%, préférence de 0,01 à 5%, tout particulièrement de 0,01 à 2% en poids dudit polymère filmogène susceptible d'interagir avec la surface des particules de dioxyde de titane par liaison électrostatique.
- 20 17) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 13) à 16), caractérisée en ce que ladite dispersion comprend de l'eau et présente un pH de 4 à 9.

18) Dispersion filmogène comprenant

- de 0,01 à 15% de son poids, de préférence de 0,1 à 10% de son poids de dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 70 nm, et de surface spécifique supérieure à 150 m²/g, de préférence supérieure à 200 m²/g,
- et de 0,005 à 15% de son poids, de préférence de l'ordre de 0,01 à 10% de son poids d'au moins un polymère filmogène organique ou organosiloxane polyalkoxylé,
- 30 la phase continue de ladite dispersion comprenant de l'eau et/ou au moins un alcool de point d'ébullition inférieur à 120°C, de préférence inférieur ou égal à 100°C et présentant, lorsqu'elle comprend de l'eau, un pH différent d'au moins 1 unité, de préférence d'au moins 2 unités, de la valeur du point isoélectrique du dioxyde de titane dans ladite dispersion.
 - 19) Dispersion selon la revendication 18), caractérisée en ce que le dioxyde titane se présente sous forme de particules élémentaires de taille de l'ordre de 20 à 60 nm et de surface spécifique de l'ordre de 200 à 300 m²/g.

- 20) Dispersion selon la revendication 18) ou 19), caractérisée en ce que les particules élémentaires de dioxyde de titane sont de l'anatase.
- 5 21) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 18) à 20), caractérisée en ce que les alcools pouvant constituer ou être présents dans la phase continue sont des monoalcools aliphatiques de point d'ébullition inférieur à 100°C.
- 22) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 18) à 21), caractérisée en ce que la phase continue comprend de l'eau.
 - 23) Dispersion selon la revendication 22) caractérisée en ce que la phase continue comprend de 50 à 100%, de préférence de 70 à 99,9% d'eau.
- 24) Dispersion selon la revendication 22) ou 23) caractérisée en ce que la dispersion présente un pH de 0 à 14, de préférence de 2 à 14.
 - 25) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 18) à 24), caractérisée en ce que lesdits polymères filmogènes sont
- 20 des copolyesters ou des oligoesters téréphtaliques éventuellement sulfonés
 - des polymères polyoxyalkylènes porteurs de fonctions anioniques
 - des polymères cationiques ou amphotères
 - des polydiméthylsiloxanes polyalkoxylés

- des polymères filmogènes dérivés de monomères éthyléniquement insaturés 25 polymérisables par voie radicalaire.
 - 26) Dispersion selon la revendication 25) caractérisée en ce que ledit polymère est susceptible d'interagir avec la surface des particules de dioxyde de titane par liaison électrostatique.
 - 27) Dispersion selon la revendication 26) caractérisée en ce que ledit polymère filmogène est
 - un copolyester ou oligoester téréphtaliques sulfoné
 - un polymère polyoxyalkylène porteur de fonctions anionique, comme les copolymères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et d'acrylate et/ou méthacrylate de polyéthylène glycol, dont le motif polyoxyéthylène présente une masse de 500 à 10000
 - un polymère cationique présentant en outre des propriétés bactériostatiques, tels que . les ionènes ammonium quaternaires

10

15

30

35

WO 00/49119 PCT/FR00/00371

. les polymères cationiques dérivés de l'épichlorhydrine et de la diméthylamine et ceux dérivés de l'épichlorhydrine et de l'imidazole

- un homopolymère ou un copolymère cationique dérivé d'au moins un monomère cationique à insaturation éthylénique, monomère comme
- * les monomères aminoacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylaminopropylméthacrylate, chlorure ou le bromure de triméthylaminoéthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminobutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminopropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium
 - * le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium
- * les monomères N,N-dialkyldiallylamines comme le chlorure N.Ndiméthyldiallylammonium (DADMAC)
 - les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)triméthylammonium (DIQUAT)
- 20 éventuellement en mélange avec au moins un monomère non-ionique tel que l'acrylaide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, le diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), le diméthylaminopropylméthacrylamide, l'alcool vinylique, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, les acrylates ou méthacrylates de polyoxyalkylèneglycols
- 25 - un copolymère amphotère dérivé d'au moins un monomère cationique à insaturation éthylénique, monomère comme ceux mentionnés ci-dessus et d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique, comme
 - * les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, fumarique, maléique, itaconique, N-méthacroyl alanine, N-acryloyl-hydroxy-glycine ou leurs sels hydrosolubles
 - * les monomères éthyléniquement insaturés hydrosolubles sulfonés ou phosphonés, tels que l'acrylate de sulfopropyle ou ses sels hydrosolubles, les styrène sulfonates hydrosolubles, l'acide vinylsulfonique et ses sels hydrosolubles ou l'acide vinylphosphonique et ses sels hydrosolubles
 - éventuellement en mélange avec au moins un monomère non-ionique tel N,N-diméthylacrylamide, l'acrylamide, la N-isopropylacrylamide, la diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), le diméthylaminopropylméthacrylamide, l'alcool vinylique, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, les acrylates ou méthacrylates de polyoxyalkylèneglycols.

30

- 28) Dispersion selon la revendication 27) caractérisée en ce que ledit polymère cationique ou amphotère dérivé d'au moins un monomère cationique à insaturation éthylénique est
- 5 * un homopolymère de DIQUAT
 - * un homopolymère de DADMAC
 - * un copolymère MAPTAC/acide acrylique ou méthacrylique ; DIQUAT/acide acrylique ou méthacrylique ; DADMAC/acide acrylique ou méthacrylique
 - * un copolymère MES/acide acrylique ou méthacrylique/DMAEMA
- 10 * un copolymère MAPTAC/acide acrylique/acrylamide ; MAPTAC/anhydride maléique/acrylamide ; MAPTAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide
 - * un copolymère DADMAC/acide acrylique/acrylamide ; DADMAC/anhydride maléique/acrylamide ; DADMAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide
 - * un copolymère DIQUAT/acide acrylique/acrylamide ; DIQUAT/anhydride maléique/acrylamide ; DIQUAT/acide vinyl sulfonique/acrylamide ledit copolymère présentant un rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges cationiques de 95/5 à 5/95, tout particulièrement 90/10 à 10/90.
- 29) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 26) à 28), caractérisée en ce que ladite dispersion comprend de 0,005 à 10%, préférence de 0,01 à 5%, tout particulièrement de 0,01 à 2% en poids dudit polymère filmogène susceptible d'interagir avec la surface des particules de dioxyde de titane par liaison électrostatique.
- 30) Dispersion selon l'une quelconque des revendications 26) à 29), caractérisée en ce que ladite dispersion comprend de l'eau et présente un pH de 4 à 9.
 - 31) Procédé de nettoyage et/ou de désinfection des surfaces exposées à la lumière, par dépôt puis séchage sur lesdites surfaces d'une dispersion filmogène de dioxyde de titane, ledit dioxyde de titane se présentant sous forme de particules élémentaires de taille inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 70 nm, et de surface spécifique supérieure à 150 m²/g, de préférence supérieure à 200 m²/g, la phase continue de ladite dispersion comprenant de l'eau et/ou au moins un alcool de point d'ébullition inférieur à 120°C, de préférence inférieur ou égal à 100°C, ladite dispersion présentant, lorsqu'elle comprend de l'eau, un pH différent d'au moins 1 unité, de préférence d'au moins 2 unités, de la valeur du point isoélectrique du dioxyde de titane dans ladite dispersion.

32) Procédé selon la revendication 31), caractérisé en ce que la quantité de dioxyde de titane déposée sur les surfaces dures est de l'ordre de 0,01 à 10g de dioxyde de titane par m² de surface à traiter, de préférence de l'ordre de 0,05 à 5g de dioxyde de titane par m² de surface à traiter.

5

33) Procédé de nettoyage et/ou de désinfection selon la revendication 31) ou 32), par dépôt de la dispersion filmogène utilisée selon l'une quelconque des revendications 1) à 17) ou faisant l'objet de l'une quelconque de revendications 18) à 30).